

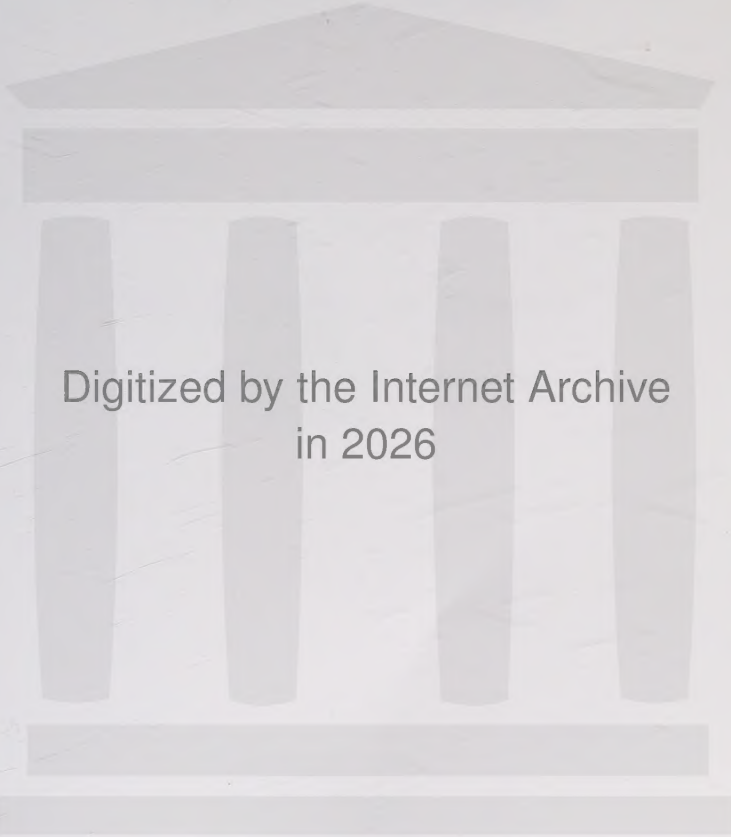
2.5-DIAZAPENTALENE
UND 2.6-DIAZA-s-INDACENE:
DELOKALISIERTE ANTIAROMATEN

Fritz Closs

Disbui. München

1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555208_0003

2,5-Diazapentalene und 2,6-Diaza-s-indacene:
Delokalisierte Antiaromaten

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Fritz Closs
aus Saarbrücken

1988

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Rudolf Gompper
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Günther Szeimies

Zur Beurteilung eingereicht: 19. Mai 1988

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Juni 1988

bevor die sonne, die zu kopf geht, mir
den eignen schatten vorwirft (große sprünge
kann ich mir nicht erlauben, mal ein bier)
versuche ich mein Glück: die kleinen dinge.

Kurt Bartsch

denn nichts gibt so sehr das Gefühl der Unendlichkeit,
als wie die Dummheit.

Ödön v. Horvath

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1984 bis November 1987 am Institut für Organische Chemie der Universität München unter Anleitung von
Herrn Professor Dr. Rudolf Gompper
durchgeführt.

Herzlich danke ich meinem Lehrer für das mir entgegengebrachte Vertrauen, die Überlassung dieses interessanten Themas sowie für die Möglichkeit, eigene Ideen zu verwirklichen. Seine stete Begeisterung für die Chemie halfen über so manchen toten Punkt hinweg.

Mein Dank gilt ferner allen Kollegen und Mitarbeitern des Instituts, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere danke ich Herrn Dr. H.-U. Wagner für die Durchführung der quantenchemischen Rechnungen, die Hilfe bei der Interpretation der Ergebnisse und deren kritische Diskussion.

Meinen vielen lieben Forschungspraktikanten danke ich für ihre Mitarbeit am experimentellen Programm; D. Gallemann, D. Heindl, R. Klinger, C. Nether und W. Straßberger für Ihren unermüdlichen Einsatz.

Herrn C. Nether und Frau B. Swobotta danke ich für die Unterstützung beim Zeichnen der Formelbilder.

Waltraud danke ich für das professionelle Korrekturlesen.

Inhaltsverzeichnis

A	Einleitung und Aufgabenstellung	1
B	Allgemeiner Teil	11
1.	Donor/Akzeptorsubstituierte Pentalene	11
1.1	Literaturübersicht	11
1.2	2-Azapentalene	14
1.3	2,5-Diazapentalene	16
1.4	Eigenschaften und spektroskopische Daten von Diaza-..... pentalenen	36
1.4.1	Elektronenspektren	36
1.4.2	Fluoreszenzspektren	41
1.4.3	Cyclovoltammetrie	43
1.4.4	Radikalkationen und Dikationen	50
1.4.4.1	Reaktionen mit 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan (TCNQ)	53
1.4.5	Basizität und pK_a -Werte	56
1.4.6	^{13}C -NMR-Spektren	62
1.4.7	Röntgenstrukturanalyse von 72	64
1.4.7.1	peri-Effekte	64
1.4.7.2	Bindungszustand	65
1.5	Reaktionen von Diazapentalenen	72
1.5.1	Reaktionen mit Elektrophilen	72
1.5.2	Reaktionen mit Nukleophilen	73
1.6	Alternative Synthesewege zu Pyrrolo[3,4-c]pyrrolen	79
1.6.1	Literaturübersicht	79
1.6.2	Eigene Syntheserversuche	81
1.6.3	Schwefelung von 98	84
1.6.4	Versuche zur Synthese von Pyrrolopyrroltetron 100	88
1.7	Versuche zur Synthese von 1,4-Diazapentalenen	90
2.	Donor/Akzeptorsubstituierte s-Indacene	94
2.1	Literaturübersicht	94
2.2	2,6-Diaza-s-indacene	95
2.2.1	Reaktionen von 141 mit Nukleophilen	99
2.2.2	Reduktion von 141 zu 135a	102
2.3	Eigenschaften und spektroskopische Daten von Diaza- indacenen	103

2.3.1	Elektronenspektren	103
2.3.2	Cyclovoltammetrie	108
2.3.3	Indacenradikalkation 152	114
2.3.4	Röntgenstrukturanalysen von 135a und 141	116
2.3.4.1	Bindungszustand	119
C	Zusammenfassung	123
D	Experimenteller Teil	128
E	Literaturverzeichnis	158

A Einleitung und Aufgabenstellung

Aromatizität und Antiaromatizität sind Begriffe, die in der Literatur¹ verschieden definiert wurden. Nach der Hückel-Regel² sind aromatische Verbindungen planare, konjugierte, monocyclische Systeme mit $(4n+2)\pi$ -Elektronen. Breslow³ führte für entsprechende $(4n)\pi$ -Systeme den Begriff Antiaromaten ein. Mit Hilfe der Dewar'schen Perturbations-Molekülorbital (PMO)-Methode⁴ lassen

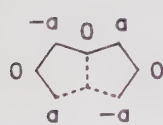
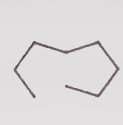
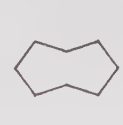
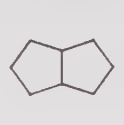
	Polyen (Oktatetraen)	Monocyclus (COT)	Bicyclus (Pentalen)
			
dE	$2\alpha\beta$	0	0
DE		$-2\alpha\beta$	$-2\alpha\beta$
DRE(β)		-0.018	-0.047
REPE(β)			-0.018

Abb. 1: Vereinfachte Darstellung der PMO-Methode am Beispiel des Pentalens

sich beide Modelle auf polycyclische Systeme übertragen. Die PMO-Methode soll am Beispiel des bicyclischen 8π -Systems Pentalen(1) erläutert werden. In Abbildung 1 ist veranschaulicht, wie die relativen Delokalisierungsenergien (δE) des Pentalens, des Cyclooctatetraens (COT) und des Oktatetraens abgeschätzt werden können. Man geht davon aus, daß diese Moleküle durch die Addition eines Kohlenstoffatoms zum verbleibenden Sieben-Kohlenstofffragment gebildet werden. Jede Bindung, die zwischen dem Fragment und dem Kohlenstoffatom geknüpft wird, führt zu einer Energieänderung von

$$\delta E = 2 \Sigma \alpha\beta$$



β ist das Resonanzintegral, α der Wert des Koeffizienten, mit dem das einzelne Kohlenstoffatom verknüpft wird. Der Energiegewinn für das Polyen ist somit $2\alpha\beta$; für den Monocyclus COT und den Bicyclus 1 ist er Null.

Betrachtet man den Energieunterschied zwischen Monocyclus bzw. Bicyclus und dem offenkettigen Polyen, so erhält man für COT und 1 negative Delokalisierungsenergien ($DE = -2\alpha\beta$), das heißt gegenüber dem Polyen sind beide Verbindungen destabilisiert. Diese Näherung entspricht den Dewar'schen Resonanzenergien⁵ (DRE).

Negative/positive DRE werden als wichtiges Kriterium für Anti/Aromatizität gewertet. Ist die DRE nahezu Null, spricht man von nichtaromatischen Verbindungen. Entsprechend dieser Vorstellung sollten COT und 1 antiaromatisch sein.

Mit neueren MO-Methoden (RE⁶/TRE⁷) und valence bond (VB)-Verfahren (Herndon⁸, Randic⁹) lassen sich ebenfalls Voraussagen über Anti/Aromatizität in Polycyclen treffen. Schaad und Hess¹⁰ stellten kürzlich einen Vergleich dieser vier Methoden vor. RE und TRE werden häufig durch die Anzahl der π -Elektronen dividiert; man gelangt so zu den obengenannten REPE- und TREPE-Werten.

Ein weiteres Aromatizitätskriterium ist das von Binsch und Heilbronner eingeführte Konzept der Bindungsfixierung¹¹. Pentalen kann sich durch Bindungsfixierung zweiter Ordnung stabilisieren,



Abb. 2: Energiediagramm des Pentalens^{1c}

das heißt durch Lokalisierung der Einfach- und Doppelbindungen im Ring wird die Symmetrie des Moleküls reduziert (D_{2h} vs. C_{2h}). Nach dieser Betrachtungsweise sollte Pentalen nichtaromatisch sein. In Abbildung 2 sind die beiden vorgestellten Aromatizitätskriterien Resonanzenergie und Bindungsfixierung zueinander in Beziehung gesetzt. Die negative DRE entspricht der Aktivierungsenergie für die Valenzisomerisierung im Pentalen. Bindungsfixierung zeigt auch das COT, von dem sich **1** durch Knüpfung einer 1,5-transannularen Bindung ableitet (siehe Formel **2**). Aus den π -Bindungsordnungen des COT's ($p_{15} = 0.0$)



folgt, daß bei Einführung einer Querverbindung zwischen den Atomen 1 und 5 die π -Bindungsenergie unverändert bleibt. **1** läßt sich daher als leicht gestörtes planares COT auffassen. Da COT jedoch nicht planar gebaut ist, kann **1** als Modellverbindung für ein antiaromatisches COT betrachtet werden.

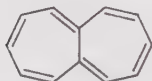
Die Frage aromatisch oder antiaromatisch hat zu einer Fülle von theoretischen¹²⁻¹⁶ und experimentellen^{17,18} Arbeiten mit dem Thema Pentalen geführt.

1 konnte bisher nur massenspektroskopisch nachgewiesen werden¹⁹. Vom homologen 1-Methylpentalen²⁰ sind lediglich IR- und Elektronenspektren, die bei -196°C aufgenommen wurden, bekannt. Beide Verbindungen dimerisieren bereits unterhalb von -100°C , sodaß die interessante Frage nach dem Bindungszustand des Pentalens bisher nicht geklärt werden konnte. Mit der Synthese des 1,3,5-Tri-tert-butylpentalen (**14**, s. Tab. 1) löste Hafner^{17c,21} dieses "alte" Problem. Die bei Raumtemperatur einige Stunden stabile Verbindung erlaubte es, erstmals experimentell zu prüfen, ob die π -Elektronen im Pentalen lokalisiert oder delokalisiert sind. Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt **14** bei -140°C verbreiterte

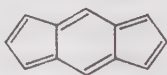
Signale, daraus läßt sich für die Verschiebung der Doppelbindungen im Ring eine Aktivierungsenergie von 4 kcal/Mol ableiten. Im Grundzustand weist **14**, wie für Antiaromaten typisch, eine lokalisierte Struktur auf^{17c/22}.

Überraschenderweise ließ sich **14** chemisch²³ und elektrochemisch²⁴ nur zum Radikalkation oxidieren, beziehungsweise zum Radikalanion reduzieren. Eigentlich hätte man erwartet, daß das System leicht zwei Elektronen abgibt oder aufnimmt, um zu den aromatischen 6π -Dikationen oder 10π -Dianionen zu gelangen. Das Dianion von **1** wurde von Katz und Rosenberger²⁵ auf anderem Weg, nämlich durch Metallierung des Dihydropentalens, erhalten. Dikationen des Pentalens sind bis heute nicht bekannt. Lediglich beim benz-anellierten Pentalen **17** sind Dikationen in Lösung nachgewiesen worden²⁶.

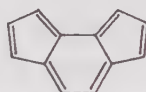
In der Reihe der $(4n)\pi$ -Systeme ist das $(12)\pi$ -Annulen das nächsthöhere Homologe des COT's. Es läßt sich an verschiedenen Stellen abschnüren, wobei Bicyclen wie z.B. Heptalen **3** oder



3



4



5

REPE(β) -0.004

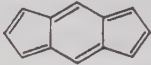
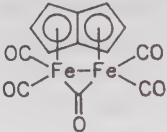
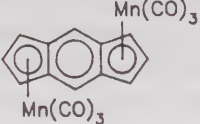
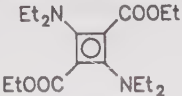
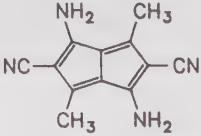
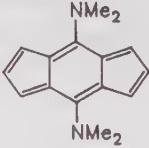
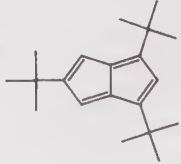
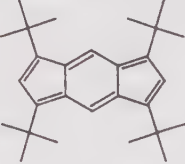
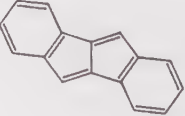
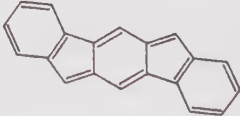
0.009

-0.021

Tricyclen wie symmetrisches (s) und asymmetrisches (as) Indacen entstehen können. Im Gegensatz zum Pentalen lassen sich **3**²⁷ und s-Indacen (**4**)²⁸ in Form von instabilen, oxidationsempfindlichen Ölen isolieren. Beide Verbindungen sind auf Grund energetischer Betrachtungen (REPE-Werte) als Nichtaromaten anzusehen, wohingegen as-Indacen (**5**) antiaromatischen Charakter haben sollte. Tatsächlich ist bisher kein Molekül des Strukturtyps **5** synthetisiert worden.

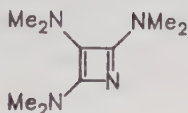
Die Indacene **4** und **5** sind mit dem Pentalen eng verwandt, alle drei Moleküle setzen sich aus Fulvineinheiten zusammen. **1** und **4** besitzen in der lokalisierten Struktur C_{2h} -Symmetrie, in der delokalisierten D_{2h} -Symmetrie. Wie erwähnt, ist **1** den Antiaromaten, **4** den Nichtaromaten zuzuordnen. Als Neutralkörper mit gleicher Symmetrie und verwandter Struktur sind die beiden Verbindungen geeignete Modellsysteme, um Eigenschaften von $(4n)\pi$ -Systemen im Grenzbereich Aromat/Antiaromat zu studieren. Erst kürzlich veröffentlichte Heilbronner²⁹ eine Arbeit, in der der Bindungszustand des s-Indacens diskutiert wird. Für **4** wurde ein Parameter " $\lambda_{\max}$ " = 1.57 für die Doppelbindungslokalisierung berechnet, der dem Grenzwert " λ_{crit} " $\approx$ 1.7 sehr nahekommt. Wir befinden uns also nahe dem Übergang von Aromaten in Antiaromaten. Eine Stabilisierung des s-Indacens erreichte Hafner wie im Fall von **1** durch Substitution mit tert-Butylgruppen. **15** ist eine stabile, kristallisierte Verbindung, die zudem die gleiche Symmetrie wie **4** aufweist (s. Tab. 1). Die vorliegenden Röntgenstrukturdaten von **15** sprechen für eine delokalisierte Struktur³⁰.

Wie in Tabelle 1 gezeigt, lassen sich $(4n)\pi$ -Systeme auf verschiedene Weise stabilisieren. Die Autoren der tert-butylierten Verbindungen betonen, die "elektronisch reinen" Systeme⁴² in der Hand zu haben. Diese Verbindungen sollten ähnliche Eigenschaften wie die Grundsysteme besitzen. Durch Donor/Akzeptorsubstitution werden die Eigenschaften jedoch oft entscheidend verändert. So konnten Gompper und Mitarbeiter^{32,43-48} anhand mehrerer Beispiele zeigen, daß Antiaromaten durch geeignete Kombination von Donor- und Akzeptorsubstituenten Eigenschaften von Aromaten bekommen können (z.B. pos. Resonanzenergie). Das wohl eindrucksvollste Beispiel ist das "push-pull"-Cyclobutadien **10**, das im Gegensatz zur rechteckigen⁴⁹ Tetra-tert-butylverbindung **13** als rautenförmiges, leicht gewinkeltes Molekül mit delokalisiertem π -System beschrieben wird⁵⁰. Der Stabilitätsgewinn durch Donor/Akzeptor-Substitution ist hauptsächlich auf die Aufhebung der Entartung der Grenzorbitale und der damit verbundenen energetischen Absenkung des HOMO's zurückzuführen⁵¹. Für die Absenkung verantwortlich sind Akzeptorreste (Ester-, Cyangruppe oder ein Ring-N-atom). So weist

 6 ³¹	 1 ¹⁹	 4 ²⁸
 7 ³²	 8 ³³	 9 ³⁴
 10 ³⁵	 11 ³⁶	 12 ³⁷
 13 ³⁸	 14 ²¹	 15 ³⁰
 16 ³⁹	 17 ⁴⁰	 18 ⁴¹

Tab 1: Stabilisierung von $(4n)\pi$ -Systemen durch Komplexierung, Donor-/Akzeptor-Substitution, sterische Abschirmung und Benzanellierung

auch das Azacyclobutadien **19** eine überraschend hohe Stabilität auf⁵².



19

Sowohl die positive Resonanzenergie (RE) als auch das delokalisierte π -System weisen **10** als aromatische Verbindung aus. In Abbildung 3 ist dies noch einmal veranschaulicht: Das System

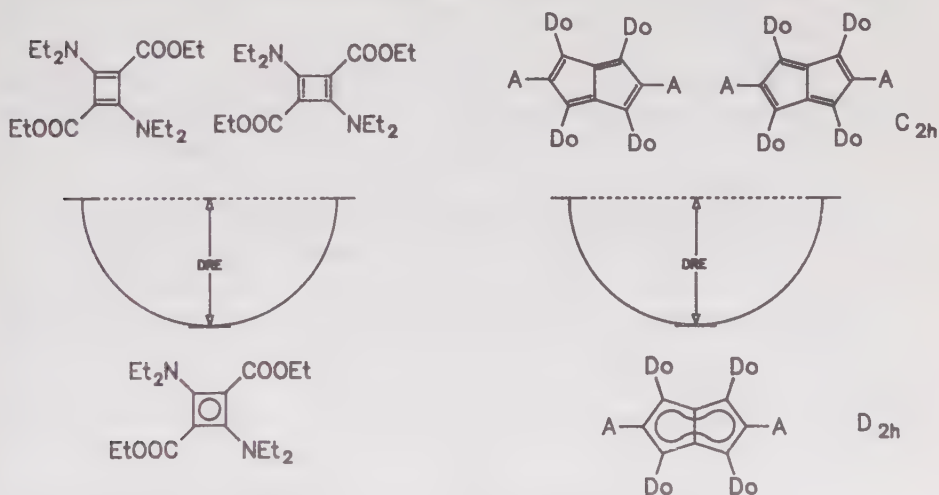


Abb. 3: Energiediagramme des donor/akzeptorstabilisierten Cyclobutadiens und Pentalens

stabilisiert sich durch Mesomerie zwischen zwei energetisch gleichen Kekulé-Strukturen. Die Frage stellt sich nun, ob auch beim Pentalen bei geeigneter Donor/Akzeptorsubstitution eine delokalisierte Struktur möglich wäre.

Betrachtet man die Grenzorbitale des Pentalens (s. Abb. 4), so erkennt man, daß Donorreste in 1,3,4,6-Position das LUMO anheben und Akzeptorreste in 2,5-Position das HOMO absenken. Beide Effekte

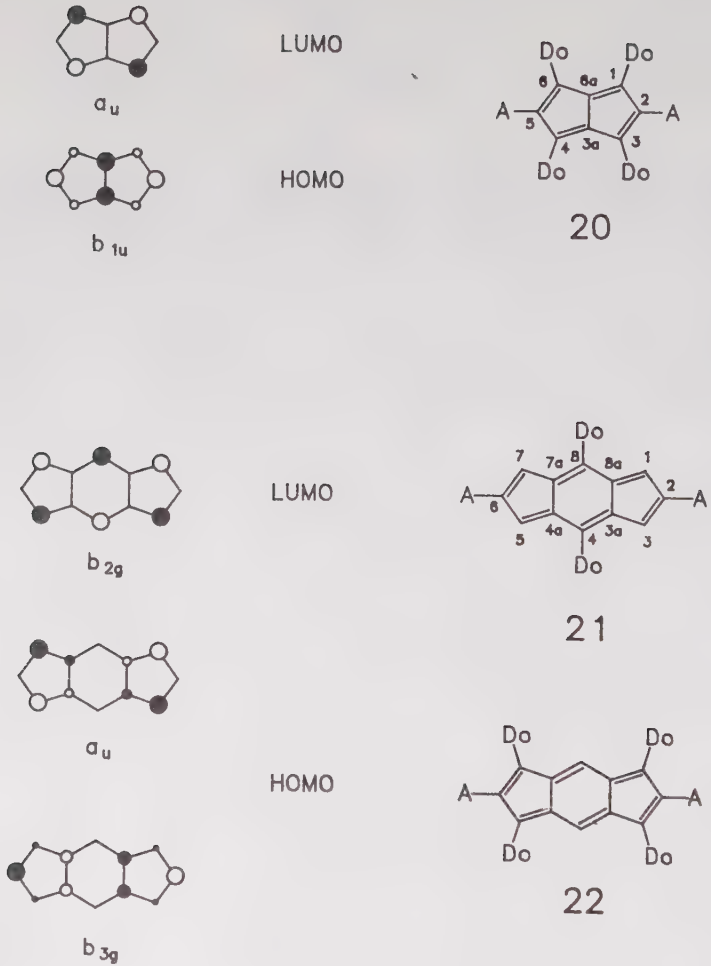
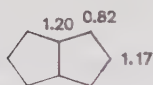
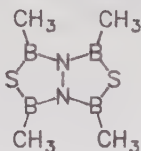


Abb. 4: Grenzorbitale des Pentalens und Indacens

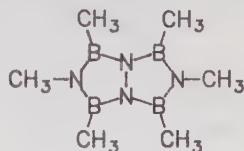
führen zu einer Stabilisierung von **1**^{10,53}. Ein solches "perstabilisiertes" Pentalen **20** sollte nach PPP-Berechnungen von Nakajima et al.⁵³ ein delokalisiertes π -System aufweisen. Zur gleichen Voraussage gelangt man, wenn man Gimarc's Regel der "topologischen Ladungsstabilisierung" anwendet⁵⁴. Die Ladungsverteilung von **1** ist in Formel **23** wiedergegeben. Die



23



24



25

anorganischen Pentalenanaloga **24** und **25** wurden von Nöth und Mitarbeitern^{55,56} synthetisiert; sie belegen obige Regel, wenn man die Elektronegativitäten der Ringatome bedenkt.

Beim s-Indacen sind die Verhältnisse schwieriger zu deuten. Hier liegen zwei HOMO's energetisch sehr dicht beieinander. Akzeptorreste in 2,6-Stellung und Donorreste in 4,8-Stellung führen zu einer Stabilisierung des Systems. Letzteres wurde durch die Synthese von **12**³⁷ bestätigt, Hafner^{18a} betont die besondere Stabilität von **12** im Vergleich zu 4-Dimethylaminoindacen. Das mit **20** strukturverwandte Indacen **22** erlaubt die Prüfung der Frage, wie sich die Donorsubstitution in 1,3,5,7-Position auf den Bindungszustand, den HOMO/LUMO-Abstand und damit die Stabilität des Indacens auswirkt. Schließlich sollten **20** und **22** als elektronenreiche Systeme im Hinblick auf neue Redoxsysteme interessant sein. Indacendikationen sind in der Literatur nicht beschrieben. Im Gegensatz zu den Dianionen, bei denen berechnete Bindungsordnungen⁵⁷ und gemessene ¹H-NMR-Spektren⁵⁸ einen delokalisierten 14 π -Perimeter anzeigen, sollte sich das Dikation laut Bindungsordnungen⁵⁷ aus einem aromatischen Elektronensextett und zwei Allylkationen, wie in Abbildung 5 gezeigt, zusammensetzen.



Abb. 5: Struktur des Indacendications und -dianions nach MNDO-Rechnungen ⁵⁷

Wählt man als Akzeptorreste in **20** und **22** Ring-N-atome, so stellt sich als

Aufgabe dieser Arbeit :

- donorsubstituierte 2,5-Diazapentalene (Pyrrolo(3,4-c)pyrrole) und 2,6-Diazaindacene (Benzo(1,2-c;4,5-c')dipyrrole) zu synthetisieren,
- mit Hilfe der Röntgenstruktur-Analyse zu klären, ob diese Verbindungen mit einem 8π -, bzw. 12π -Perimeter ein lokalisiertes oder delokalisiertes π -System aufweisen,
- die elektronenreichen Moleküle zu oxidieren, um erstmals zu stabilen donor/akzeptorsubstituierten Pentalen- und Indacendicationen zu gelangen.

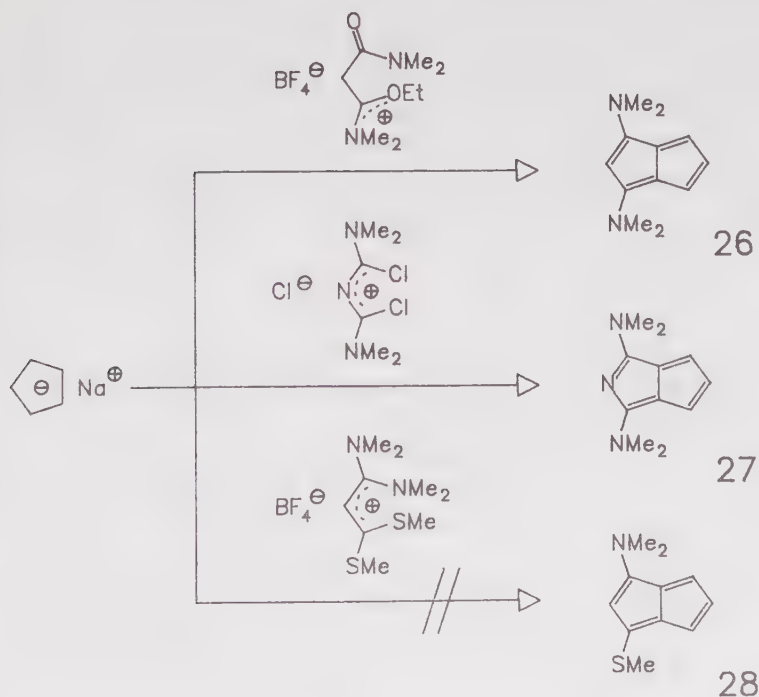
B Allgemeiner Teil

1 Donor/Akzeptorsubstituierte Pentalene

1.1 Literaturübersicht

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, führen Akzeptorreste in 2,5-Position und Donorreste in 1,3,4,6-Position zu einer Stabilisierung des Pentalens.

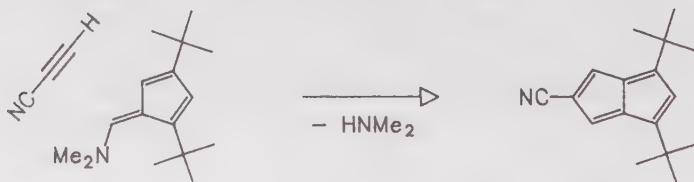
Hafner⁵⁹ konnte dieses Prinzip mit der Synthese des stabilen 1,3-Bisdimethylaminopentalens (**26**) bestätigen. Ausgehend von Natriumcyclopentadienid und ethyliertem Malonamid wurde **26** in Form dunkelblauer Kristalle erhalten. Setzt man ein Azavinamidiniumsalz



als Cyclisierungskomponente ein, so entsteht in nur einer Stufe das rote 2-Azapentalen **27**⁶⁰; es ist überraschend beständig und läßt sich im Vakuum sublimieren. Erstaunlicherweise scheiterte der von Böhme⁶¹ beschriebene Versuch, auf analoge Weise 1-Dimethylamino-3-methylmercaptopentalen (**28**) herzustellen. Bei der Synthese des Azapentalens **29**⁶² wurde von einem 6,6-Bis(dimethylamino)fulven ausgegangen. Die meisten von Hafner's

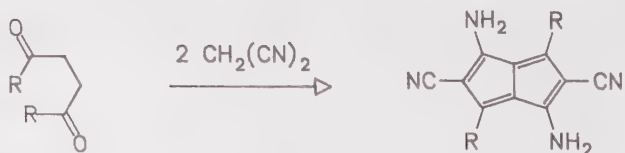
**29**

Pentalensynthesen laufen über Fulvene, die in 6-Stellung substituiert sind. Als Beispiel sei die Synthese des akzeptorsubstituierten Pentalens **30** aufgeführt⁶³. Das chemische

**30**

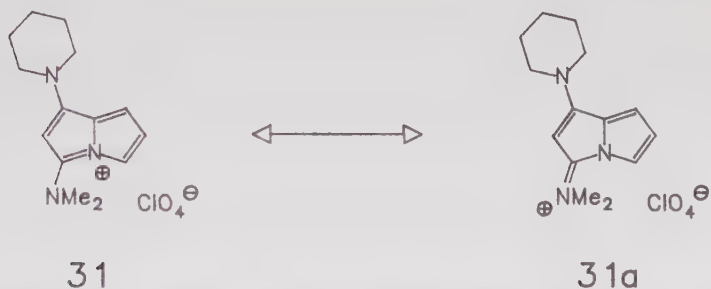
Verhalten von Pentalenen gegenüber Säuren und Basen, sowie ihre Tendenz zu dimerisieren oder Cycloadditionen einzugehen, wird in dieser Arbeit⁶³ ausführlich diskutiert.

Von Hartke et al.³⁶ ist ein anderer Weg zu donor/akzeptor-substituierten Pentalenen beschritten worden. Durch Knoevenagel-Kondensation von Malononitril und 1,4-Diketonen wie

**11a:** R=CH₃**11b:** R=C₆H₅

Acetylaceton oder Dibenzoylathan entstehen C₈-Bausteine, die zu den grünen Pentalenen **11** cyclisiert werden können. Leider fallen die Produkte verunreinigt an. Bei der Aufarbeitung durch Chromatographie oder Sublimation verringert sich die Ausbeute drastisch.

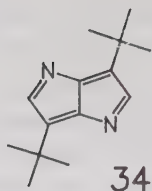
Das Azapentalen **31** stellt nach Ansicht der Autoren⁶⁴ nur ein Pyrrol mit einer ankondensierten vinylogenen Amidiniumgruppe dar (s. Formel **31a**).



Donorreste in 2,5-Stellung und Akzeptorreste in 1,3,4,6-Stellung sollten zu einer Destabilisierung des Pentalensystems führen. In der Tat sind solche Systeme trotz zahlreicher Syntheseveruche bis dato unbekannt. Im Fall des "farblosen" Pentalens **32**⁶⁵ konnte eindeutig nachgewiesen werden⁶⁶, daß es sich um das s-Triazin **33** handelt.



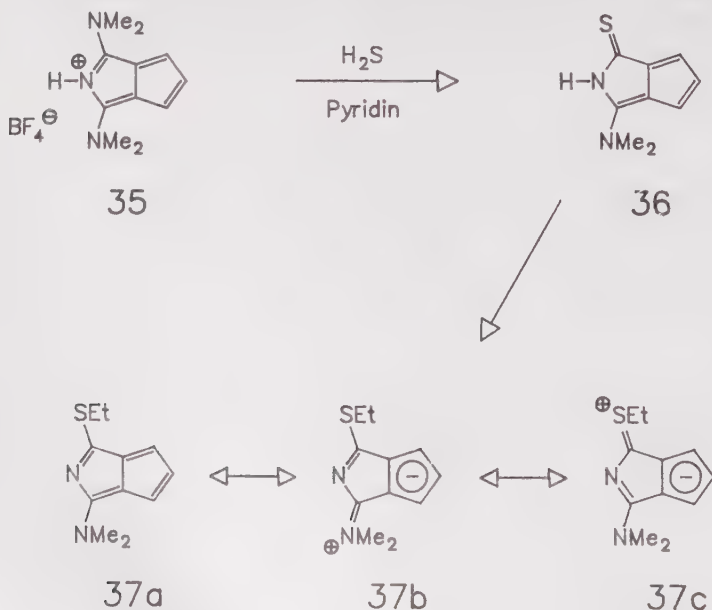
Auf verschiedenen Wegen haben Mukai und Mitarbeiter⁶⁷ versucht, zu 1,4-Diazapentalenen (Pyrrolo(3,2-b)pyrrolen) zu gelangen. Auf einer Postersession⁴² stellte kürzlich der gleiche Autor das erste "elektronisch reine" Diazapentalen (**34**) vor.



1.2 2-Azapentalene

Das Azapentalen **27**⁶⁰ kann aus Natriumcyclopentadienid und *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,3-dichlor-2-azavinamidiniumsalz in einer "Eintopfreaktion" hergestellt werden. Laut Autoren⁶⁰ soll das Produkt in einer Ausbeute von 81% aus dem Reaktionsgemisch anfallen. Trotz gleicher Reaktionsführung (Tetrahydrofuran, -20°) konnte von mir lediglich Natriumchlorid isoliert werden. Tropft man in die gekühlte Reaktionsmischung stöchiometrische Mengen von Tetrafluorborsäureetherat, so wird die protonierte Verbindung **35** in 72% Ausbeute erhalten, die mit Basen⁶⁰ in **27** übergeführt werden kann.

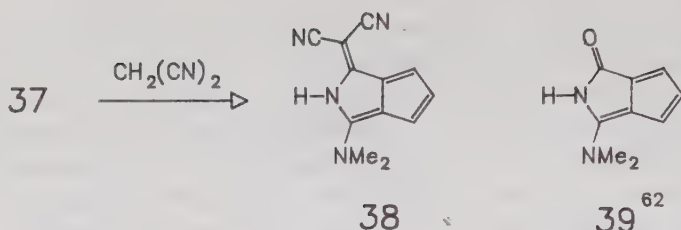
35 läßt sich mit Schwefelwasserstoff in Pyridin zu **36** thiolysieren (spektroskopische Daten siehe Tab. 2).



Durch Alkylierung des violetten Thion **36** mit Ethyljodid/Pottasche erhält man das grüne ethylthiosubstituierte Pentalen **37**. Im ^1H -NMR-Spektrum werden für die Dimethylaminogruppe von **37** zwei Signale beobachtet (s. Tab. 3). Demzufolge sollte die Bindung zwischen C-3 und der Dimethylaminogruppe Doppelbindungscharakter besitzen⁶⁸. Dies spricht für eine Beteiligung der polaren Grenzstrukturen **37b,c** am Grundzustand, die auch von Hafner⁶⁰ im Zusammenhang mit den Elektronenspektren diskutiert wurde. Die vorgestellten Azapentalene zeigen ausgeprägte negative Solvatochromie. Ferner weisen die längstwelligen Absorptionsmaxima sehr geringe Extinktionen auf, wie es für CT-Übergänge typisch ist. Erwartungsgemäß zeigt das längstwellige Absorptionsmaximum von **37** gegenüber dem von **27** einen bathochromen Shift von 90 nm. Die Ethylthiogruppe ist als schwacher Donor weniger geeignet, die positive Ladung im polaren Grundzustand zu stabilisieren. Das Cyclovoltammogramm von **37** wird in Kapitel 1.4.3. vorgestellt. Erhitzt man **37** mit Malononitril in Acetonitril auf 50°C, so entsteht die rotviolette Verbindung **38** (spektroskopische Daten s. Tab. 2). Zu Vergleichszwecken wurde die Sauerstoffverbindung **39**⁶²

Tabelle 2: Spektroskopische Daten von **36**, **38** und **39**⁶⁰

Verb	^1H -NMR (D_6 -DMSO) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis (MeOH) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
36	3.25 s 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 5.88 dd, AMX (δ_{M}), 1H, H-5 6.16 dd, AMX (δ_{A}), 1H, H-4 6.36 dd, AMX (δ_{X}), 1H, H-6 $J_{\text{AX}} \approx 0\text{Hz}$, $J_{\text{AM}} \approx J_{\text{MX}} = 3.5\text{Hz}$	3205 1663 1521	241 (4.28) 327 (4.20) 341 (4.22) 426 (4.19) 534 (3.55)
38	3.48 s 3H, N-CH_3 3.51 s 3H, N-CH_3 6.18 dd, AMX (δ_{M}), 1H, H-5 6.47 dd, AMX (δ_{A}), 1H, H-4 6.58 dd, AMX (δ_{X}), 1H, H-6 $J_{\text{AX}} \approx 0\text{Hz}$, $J_{\text{AM}} \approx J_{\text{MX}} = 3.0\text{Hz}$	3217 2215 1663 1585	239 (4.32) 321 (4.19) 337 (4.24) 417 (4.21) 502 (3.77)
39			217 (4.39) 252 (4.14) 360 (4.02) 444 (3.44)



mit in die Tabelle aufgenommen. Die längstwelligen Absorptionsbanden im Elektronenspektrum werden in der Reihenfolge Carbonyl-, Dicyanomethylen- und Thiocarbonylverbindung zunehmend bathochrom verschoben. Dies unterstreicht den "Merocyanin-charakter" der angegebenen Systeme⁶⁹.

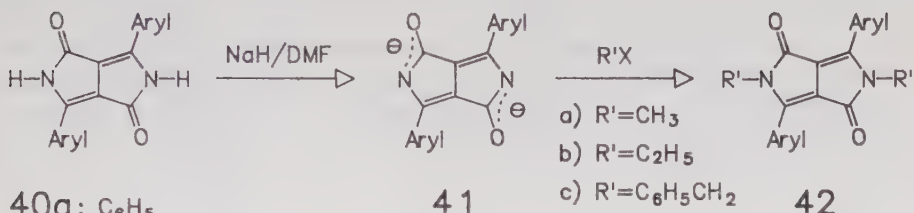
Tabelle 3: Spektroskopische Daten von **37**

¹ H-NMR (CDCl ₃) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/Vis (Hexan) λ _{max} [nm] (log ε)
1.40 t, J=7.4Hz 3H, SCH ₂ CH ₃	1635	224 (4.27)
3.14 q, J=7.4Hz 2H, SCH ₂ CH ₃	1576	322 (sh)
3.19 s, 3H, N-CH ₃	1356	333 (4.34)
3.35 s, 3H, N-CH ₃	1328	420 (4.08)
5.87 dd, ABX (δ _X) 1H, H-5	1108	684 (2.63)
6.06 dd, " (δ _A , δ _B) 2H, H-4, H-6 J _{AB} ≈0Hz, J _{AX} ≈J _{BX} =3.1Hz		

1.3 2,5-Diazapentalene

Über Systeme mit Pyrrolo(3,4-c)pyrrolgerüst war bis vor zehn Jahren sehr wenig bekannt (eine Übersicht wird in Kapitel 1.6.1 gegeben). Erst als die Ciba Geigy⁷⁰ entdeckte, daß die von Farnum et al.⁷¹ als Nebenprodukt erhaltene rote Verbindung **40a** interessante Pigmenteigenschaften aufweist, stiegen die Veröffentlichungen auf diesem Gebiet rasch an. **40** läßt sich durch Umsetzung von Bernsteinsäureester mit aromatischen Nitrilen in Ausbeuten von 60 - 80% gewinnen^{70b}. Über die Dianionen **41** und

anschließende O-Alkylierung oder O-Silylierung sollten 2,5-Diazapentalene einfach zugänglich sein.



b: 3- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$

c: 4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$

d: 4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$

e: 4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$

f: 4-Pyridin

Gibt man zu den roten Suspensionen der Pigmente **40** stöchiometrische Mengen von Natriumhydrid, so entstehen tief violette Lösungen der Dianionen **41**, die sich mit Methyljodid zu den leuchtend orangen Verbindungen **42** N-alkylieren lassen (spektroskopische Daten s. Tab. 4). Verbindungen des Typs **42** wurden im Laufe dieser Arbeit von der Ciba Geigy⁷² und zwei Jahre später noch einmal von Langhals⁷³ veröffentlicht. Wie zu erwarten, sind die N-alkylierten Verbindungen besser löslich als die Pigmente **40**. Wie diese zeigen sie interessante Fluoreszenzeigenschaften, die in Kapitel 1.4.2 besprochen werden.

Im Gegensatz zur Alkylierung erfolgt die Silylierung des Dianions **41** am Sauerstoff. Auf diese Weise gelang die Synthese des ersten

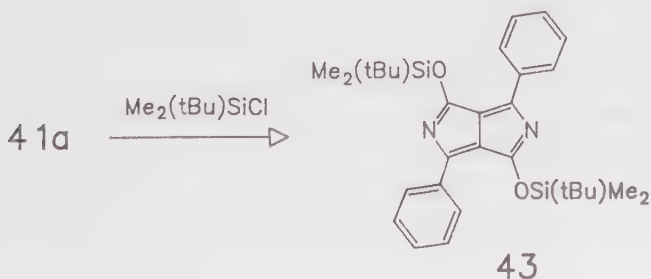


Tabelle 4: Spektroskopische Daten von 40 und 42

Verb.	UV/Vis (40:DMF/42:CHCl ₃) λ_{max} [nm] (log ϵ)	IR (KBr) ν [cm ⁻¹]
40a	443 (sh), 469 (4.21), 503 (4.33)	1646
40b	450 (sh), 477, 512	1648
40c	450 (sh), 477 (4.07), 512 (4.25)	1671, 1649
40d	451 (sh), 477 (4.07), 512 (4.16)	1643
40e	378 (sh), 495, 534, 570 (sh)	1646
40f	453 (sh), 479, 513	1657, 1649
42aa	268 (4.48), 288 (sh), 474 (4.23)	1678, 1665
42ac	268 (4.38), 292 (4.11), 467 (4.27)	1676, 1660, 1655
¹ H-NMR (CDCl ₃) δ [ppm]		
42aa	3.27 s, 6H, N-CH ₃ 7.41-7.55 m, 6H, m,p-Ar.-H 7.76-7.91 m, 4H, o-Ar.-H	42ac 4.92 s, 4H, CH ₂ C ₆ H ₅ 7.0-7.2 m, 10H, CH ₂ C ₆ H ₅ 7.2-7.42 m, 6H, m,p-Ar.-H 7.6-7.73 m, 4H, o-Ar.-H

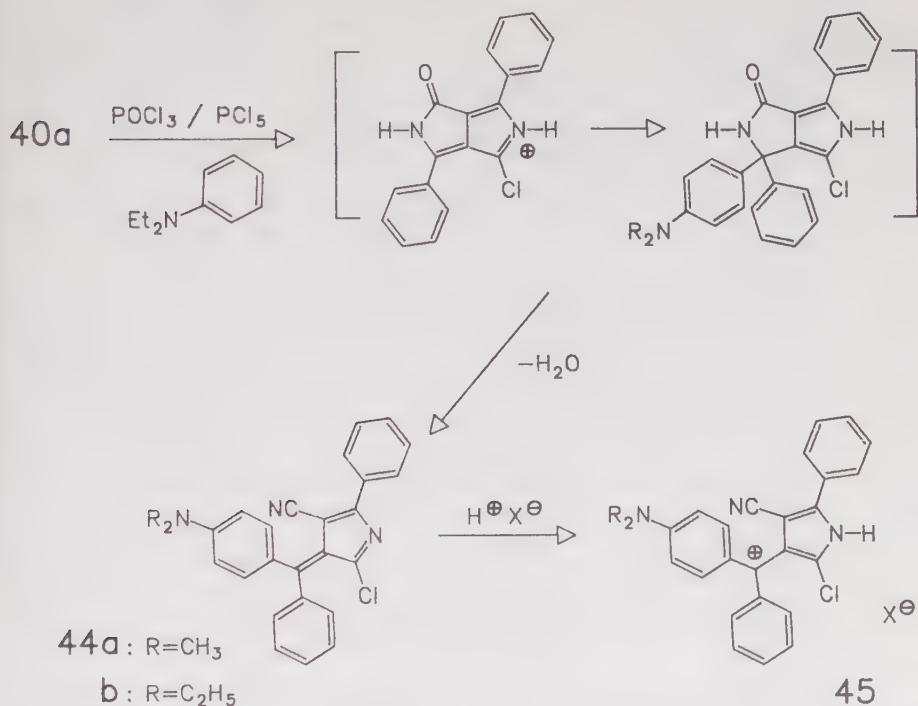
Tabelle 5: Spektroskopische Daten von 43

¹ H-NMR (CDCl ₃) δ [ppm]	IR (Nujol) ν [cm ⁻¹]	UV/Vis (CH ₂ Cl ₂) λ_{max} [nm] (log ϵ)
0.48 s, 12H, Si-CH ₃ 1.06 s, 18H, C(CH ₃) ₃ 7.28-7.48 m, 6H, m,p-Ar.-H 8.12-8.40 m, 4H, o-Ar.-H	1584 1563 1417	255 (sh) 264 (4.11) 320 (3.57) 457 (sh) 486 (4.57)
MS (120°C)		
516 (M ⁺ , 14%); 459 (M ⁺ -C ₄ H ₉ , 8%); 132 ((CH ₃) ₂ C ₄ H ₉ SiOH ⁺ , 27%); 75 ((CH ₃) ₂ SiOH ⁺ , 100%)		

Diazapentalen 43. Die Verbindung kristallisiert in rotbraunen Nadeln aus n-Hexan; durch die tert-Butyldimethylsilylgruppen wird die Hydrolysebeständigkeit erhöht⁷⁴. Für die O-silylierte Struktur 43 sprechen die gute Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln, das Fehlen der Amidbande im IR-Spektrum und vor allem das Auftreten

des intensitätsstarken Peaks ($m/e = 132$) und des Basepeaks ($m/e = 75$) im Massenspektrum. Die beiden Signale sind den Ionen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{tBu})\text{OH}^+$ und Me_2SiOH^+ zuzuordnen, typische Fragmente O-silylierter Verbindungen⁷⁵ (s. Tab. 5).

Die Chlorierung des Pigments **40a** mit Phosphoroxidchlorid und Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Diethylanilin führt nicht zum erwarteten Dichlordiazapentalen, sondern zum Azafulvenderivat **44**. Die Bildung kann man sich, wie formuliert, durch nukleophilen



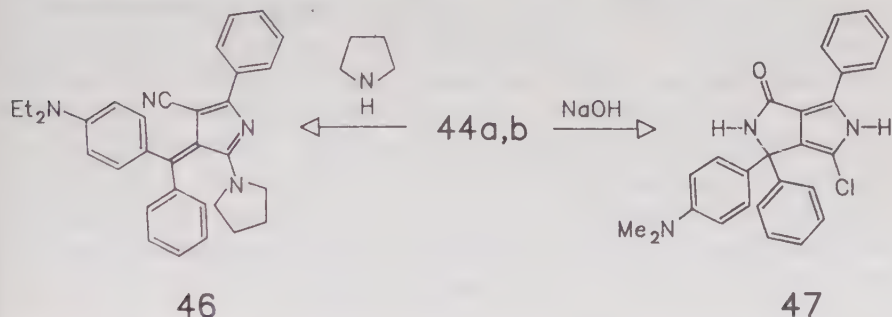
Angriff des Diethylanilins an das Michael-System vorstellen. **44** zeigt positive Solvatochromie (s. Tab. 6). Beim Ansäuern findet ein Farbumschlag von Blau nach Rot statt, der mit Basen umgekehrt werden kann. Die Protonierung von **44** kann an der Diethylamino-gruppe oder am Ringstickstoff erfolgen. Im letzteren Fall wäre eine Analogie zu den Triphenylmethanfarbstoffen zu sehen (vgl. Formel **45**).

Tabelle 6: Spektroskopische Daten von 44, 46 und 47

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) $\sqrt{[\text{cm}^{-1}]}$	UV/Vis (CHCl_3) λ_{max} [nm] ($\log\epsilon$)
44	1.20 t, $J=7\text{Hz}$, 6H, NCH_2CH_3 3.42 q, $J=7\text{Hz}$, 4H, NCH_2CH_3 6.50-6.77 m, 2H, Ar.-H 7.17-7.62 m, 10H, Ar.-H 8.00-8.23 m, 2H, Ar.-H	2200 1602 1483 1326 1123	(Hexan) (CHCl_3) 305 (4.17) 285 383 (3.99) 362 506 (sh) 538 588 (4.38) (CF_3COOH) (MeOH) 436 486 (3.97) 515 603 (4.66)
46	1.20 t, $J=7\text{Hz}$, 6H, NCH_2CH_3 1.57-1.82 m, 4H, NCH_2CH_2- 2.77-3.15 m, 4H, NCH_2CH_2- 3.39 q, $J=7\text{Hz}$, 4H, NCH_2CH_3 6.44-6.68 m, 2H, Ar.-H 6.90-7.45 m, 10H, Ar.-H 8.02-8.25 m, 2H, Ar.-H	2191 1601 1529 1495	265 (4.31) 318 (4.29) 455 (4.28) 580 (4.11)
47	(CF_3COOH) 3.40 s, 3H, NCH_3 3.45 s, 3H, NCH_3 7.33 s (br), 8H, Ar.-H 7.58-7.75 m, 6H, Ar.-H 9.75 s (br), 1H, N-H	3216 1675 1612 1521	MS (180°C) 427 (M^+ , 13%) 350 ($\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_5$, 16%) 121 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NMe}_2^+$, 75%) 120 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2^+$, 100%) 77 (C_6H_5^+ , 17%)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]			
44	167.20 s, C-2 157.81 s, C-5 153.63 s, C-11 149.08 s, C-6 139.75 d, C-9 139.51 s, 134.21 d, 133.48 s, 132.48 d, 130.73 s,	129.00 d, 128.46 d, 128.30 d, 127.18 d, 125.76 s, C-4 117.31 s, CN 111.71 d, C-10 94.08 s, C-3 45.22 t, NCH_2CH_3 12.63 q, NCH_2CH_3	

Das Chloratom in 44 lässt sich gegen Pyrrolidin nukleophil austauschen; man gelangt so zum grünen Azafulven 46. Die grüne Farbe erklärt sich durch die breite, langstwellige Absorptionsbande, die bis 750 nm ausläuft (s. Tab. 6). Erhitzt man 44 mit 30proz. Natronlauge, so entsteht eine farblose Verbindung,

der die Struktur **47** zugeordnet wurde. Lösungen von **47** in Trifluoressigsäure nehmen langsam (in konzentrierter Schwefelsäure rasch) eine tiefrote Farbe an. Im Gegensatz zu den Phthaleinen, die im Alkalischen den Ring öffnen, wird bei **47** die Ringöffnung durch Säuren begünstigt.



Durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf die Pigmente **40** erhält man die blauen Dithione **48** (s. Tab. 7). Aufgrund der

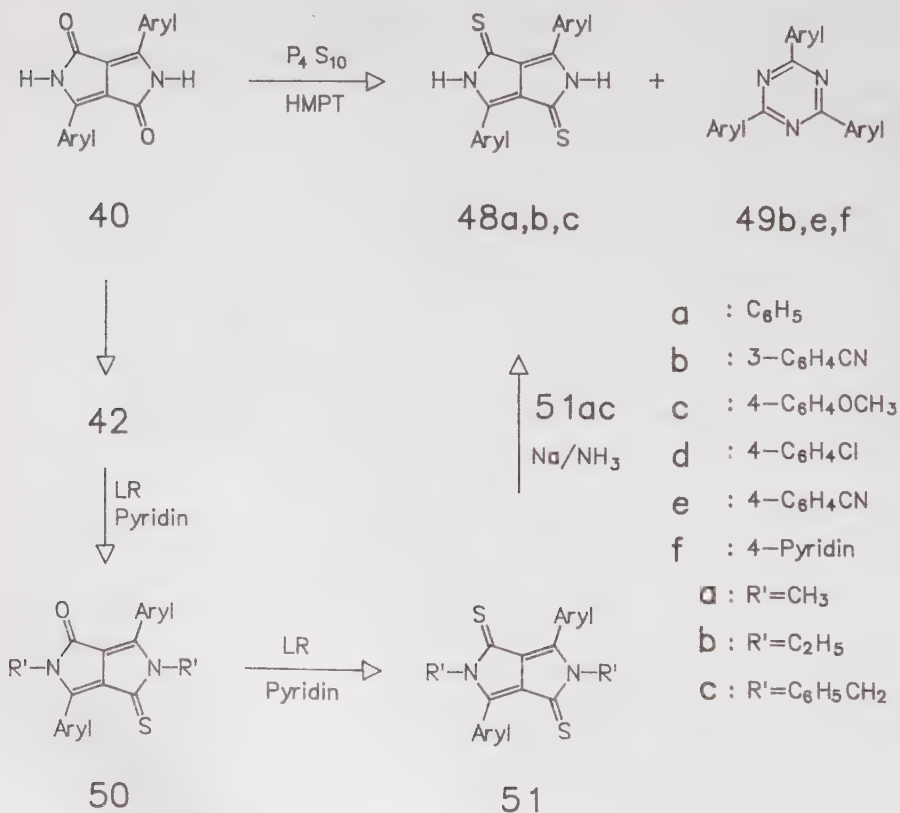
Tabelle 7: Spektroskopische Daten von **48**, **50** und **51**

Verb.	UV/Vis (DMF, 50,51 :CHCl ₃) $\lambda_{\max}$ [nm] (log ϵ)	IR (KBr) ν [cm ⁻¹]
48a	360 (4.00), 582 (sh), 624 (4.44)	3108, 1177
48b	596 (sh), 642 (3.66), 718 (3.77)	3162, 2234, 1171
48c	580 (sh), 630 (3.94)	3214, 1177
50ac	290 (4.29), 534 (4.05)	1383, 1136
51ac	292 (4.32), 348 (3.92), 593 (4.04)	1700, 1128
51aa	280 (4.29), 344 (sh), 598 (3.89)	1372, 1055
¹ H-NMR (D ₆ -DMSO, 50,51 :CDCl ₃) δ [ppm]		
48a	7.34-7.63 m, 6H, m,p-Ar.-H; 8.7-8.85 m, 4H, o-Ar.-H; 12.5 s(br), 2H, N-H	
48c	3.86 s, 6H, OCH ₃ ; 7.08 AA'BB'(δ_A), J _{AB} =9Hz, 4H, Ar.-H; 8.93 AA'BB'(δ_B), 4H, Ar.-H; 12.26 s(br), 2H, N-H	
50ac	4.82 s, 2H, C ₆ H ₅ CH ₂ NC=O; 5.32 s, 2H, C ₆ H ₅ CH ₂ NC=S; 6.90-7.80 m, 20H, C ₆ H ₅	
51ac	5.27 s, 4H, C ₆ H ₅ CH ₂ ; 6.88-7.18 m, 10H, C ₆ H ₅ CH ₂ ; 7.27-7.38 m, 6H, m,p-Ar.-H; 7.48-7.67 m, 4H, o-Ar.-H	
51aa	3.48 s, 6H, N-CH ₃ ; 7.27-7.52 m, 6H, m,p-Ar.-H; 7.65-7.85 m, 4H, o-Ar.-H	

Schwerlöslichkeit von **40** müssen HMPT oder HMPT/Xylol-Gemische⁷⁶ als Lösungsmittel verwendet werden. Die Ausbeuten liegen für **48a** und **48c** bei über 80%; sitzen Akzeptorreste im Arylteil, sinken sie deutlich ab und es werden die s-Triazine **49b,e,f** als Nebenprodukte isoliert. Durch Vergleich der Schmelzpunkte und IR-Spektren mit den Literaturdaten^{77,78} lassen sich die s-Triazine identifizieren.

Die Schwefelung der besser löslichen Verbindungen **41** läßt sich am besten mit Lawesson-Reagenz in Pyridin durchführen. Man gelangt so zu den violetten Monothionen **50** und den blauen Dithionen **51** (spektroskopische Daten s. Tab. 7).

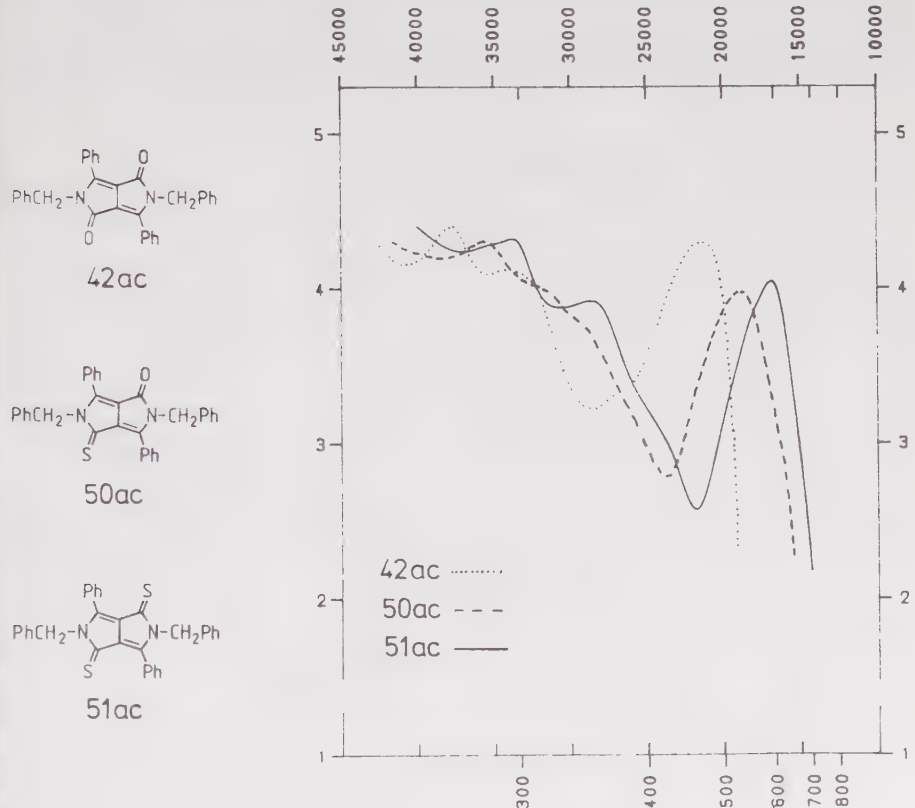
Durch Entbenzylierung⁷⁹ von **51ac** mit Natrium in flüssigem Ammoniak erhält man ebenfalls **48a**, allerdings in schwankenden Ausbeuten (bis zu 35%). Dieser Weg wurde daher nicht weiter verfolgt.



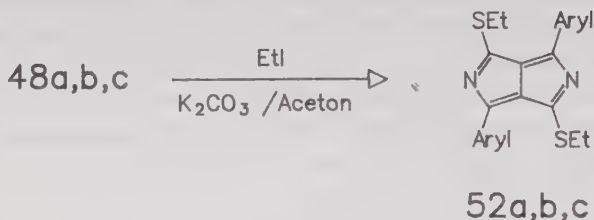
Durch den Ersatz einer Carbonyl- durch eine Thiocarbonylfunktion wird die längstwellige Absorptionsbande um ungefähr 50 nm bathochrom verschoben, die Dithione absorbieren folglich 100 nm längerwellig als die Ausgangsverbindungen **40** und **41**. Die Elektronenspektren von **50ac**, **51ac** und Pyrrolopyrroldion **42ac** sind in Abbildung 6 gezeigt.

Interessant ist, daß bei der meta-substituierten Verbindung **48b** die bathochrome Verschiebung gegenüber **40b** 200 nm beträgt.

Abbildung 6: UV/Vis-Spektren von **42ac**, **50ac** und **51ac**



Durch Alkylierung der blauen Thiopigmente **48a,b,c** mit Ethyljodid in Pottasche/Aceton gelangt man zu den Diazapentalenen **52a,b,c**. (spektroskopische Daten s. Tab. 8).



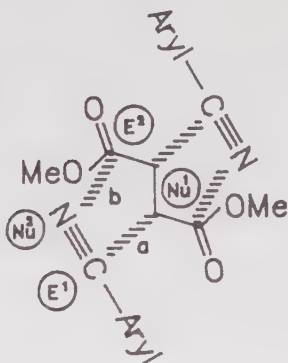
Die Stabilität von **52** wird durch die Substituenten im Arylrest beeinflusst. Während **52b** durch Säuren und beim Erhitzen in polaren Lösungsmitteln zersetzt wird, kann **52c** protoniert und alkyliert werden (s. Kapitel 1.5). Auf die Elektronenspektren von **52** haben Donor- und Akzeptorgruppen im Arylrest nur einen geringen Einfluß (s. Kapitel 1.4.1).

Tabelle 8: Spektroskopische Daten von **52**

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) / $[\text{cm}^{-1}]$	UV/Vis (CHCl_3) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
52a	1.50 t, $J=7\text{Hz}$, 6H, SCH_2CH_3 3.45 q, $J=7\text{Hz}$, 4H, SCH_2CH_3 7.35-7.46 m, 6H, m,p-Ar.-H 8.03-8.17 m, 4H, o-Ar.-H	1538 1287 1247	294 (4.29) 400 (4.48) 510 (sh) 543 (4.53)
52b	1.50 t, $J=7\text{Hz}$, 6H, SCH_2CH_3 3.46 q, $J=7\text{Hz}$, 4H, SCH_2CH_3 7.63-8.92 m, 8H, Ar.-H	2232 1535 1298 1254	307 (4.24) 390 (4.35) 515 (sh) 554 (4.48)
52c	1.48 t, $J=7\text{Hz}$, 6H, SCH_2CH_3 3.45 q, $J=7\text{Hz}$, 4H, SCH_2CH_3 3.85 s, 6H, OCH_3 6.94 AA'BB' (δ_A), 4H, Ar.-H 8.14 " " (δ_B), 4H, Ar.-H $J_{AB}=9\text{Hz}$	1599 1492 1300 1255	294 (4.33) 403 (sh) 424 (4.77) 551 (4.62)

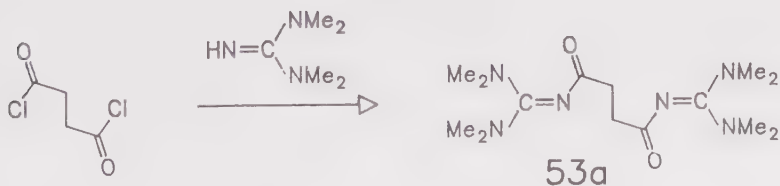
Für die Herstellung von tetradonorsubstituierten 2,5-Diazapentalenen ist die in Schema 1 gezeigte Synthese^{70b} nicht geeignet. Sie führt nur für den Fall aromatischer Nitrile zu guten Ausbeuten. Ferner dürfen keine starken Donorgruppen im Arylteil sein, weil sonst der elektrophile Nitrilkohlenstoff zu stark desaktiviert wird und die gemischte Claisenkondensation nicht mehr bevorzugt abläuft. Auf der Suche nach alternativen Synthesen wurden zwei Wege beschriftet :

Anders als bei der Ciba Synthese^{70b} wird zunächst Bindung **b** (s. Schema 1) geknüpft, durch nukleophilen Angriff des Nitrilstickstoff(Nu^2) am Ester-C-Atom(E^2). Dazu muß das elektrophile Zentrum E^2 aktiviert werden (Einsatz von Succinylchlorid) und die Nukleophilie von Nu^2 erhöht werden (Einsatz von Cyanamid oder



Schema 1: Synthese von Pyrrolopyrroidienen^{70b}

Guanidin). Vereinigt man Succinylchlorid und Tetramethylguanidin in Acetonitril bei 0°C, so kann **53** in 30-60% Ausbeute erhalten werden.



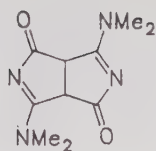
Der zweite Syntheseweg erwies sich als noch einfacher. Geht man von Bernsteinsäurediamid aus, bei dem die Bindungen **b** schon geknüpft sind, und kondensiert mit reaktiven C_1 -Bausteinen, wie den Amidacetalen **54**⁸⁰, so entstehen ebenfalls Verbindungen des Typs **53**. Diese cyclisieren zum Teil schon unter den Reaktionsbedingungen (120°C) zu den gewünschten Pyrrolopyrroldionen. Setzt man **54** in stöchiometrischen Mengen ein, so wird **53** in guten Ausbeuten erhalten (spektroskopische Daten s. Tab. 9).

Tabelle 9: Spektroskopische Daten von **53**

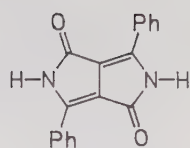
Verb.	1H -NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]	IR (KBr) $\sqrt{[cm^{-1}]}$	MS (90°C) m/e
53a	2.70 s, 4H, $-CH_2-$ 2.87 s, 24H, $N(CH_3)_2$	1602 1554 1524	312 (M^+ , 2%) 198 (21%) 142 (45%) 115 ($HNC(N(CH_3)_2)_2$, 46%) 71 ($HNCN(CH_3)_2$, 100%)
53b	2.33 s, 4H, $-CH_2-$ 2.91 s, 12H, $N(CH_3)_2$ 7.25 mc, 10H, Ar.-H	1648 1558	
53d	2.78 s, 4H, $-CH_2-$ 3.10 s, 12H, $N(CH_3)_2$ 8.33 s, 2H, $N=CH$	1650 1599	

54a im Überschuß und längere Reaktionszeit liefert in über 90% Ausbeute das farblose Dion **55**, **54b** in 30% das rote Pigment **40a**, und **54c** in 24% ein violettes Pigment.

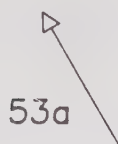
Aus dem Massenspektrum wurde geschlossen, daß es sich bei dem violetten Pigment um ein Gemisch der Verbindungen **56** und **57** handelt. Die Peaks $m/e = 233$ und $m/e = 302$ können den Molekülonen von **56** und **57** zugeordnet werden (s. Tab. 10). Das Elektronenspektrum des Produkts gleicht dem von **40**. Eine Trennung von **56** und **57** gelang auf Grund der Schwerlöslichkeit der beiden Verbindungen nicht.



55



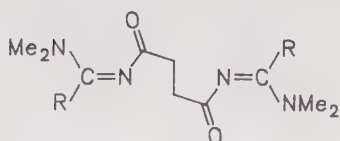
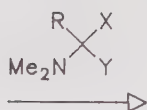
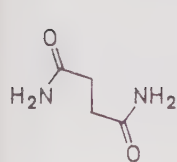
40a



53a



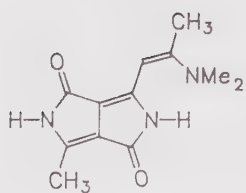
53b



53a-d

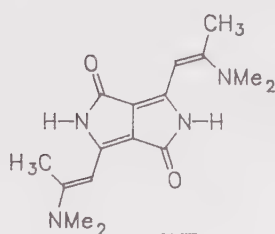
54	R	X	Y
a	NMe ₂	OEt	OEt
b	Ph	OEt	OEt
c	CH	OEt	OEt
d	H	OtBu	NMe ₂

[53c]



56

+



57

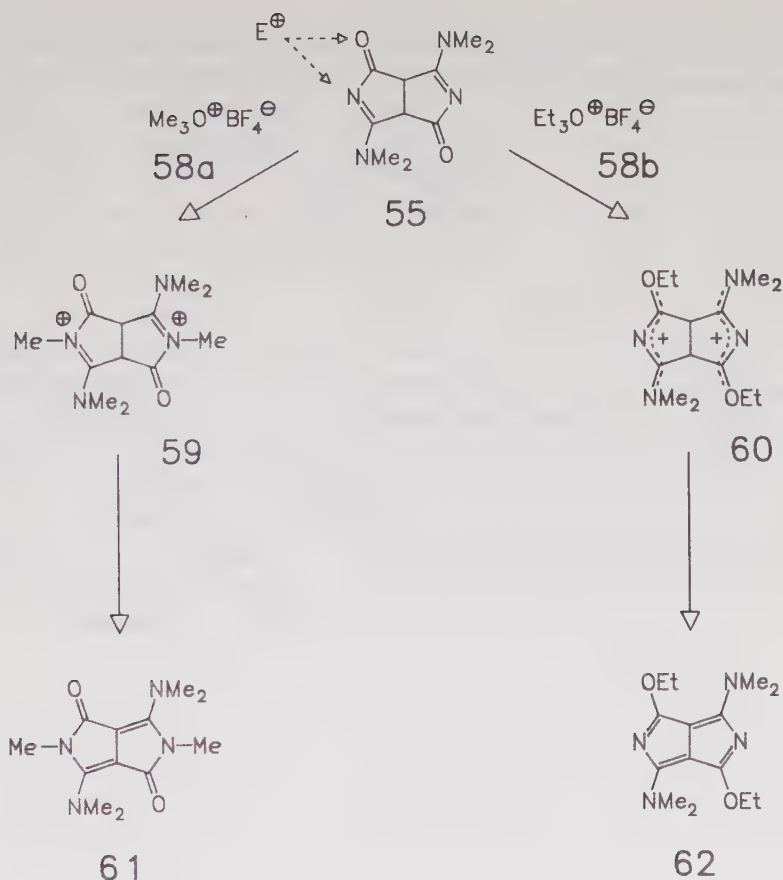
Tabelle 10: Spektroskopische Daten von 55 und 57

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]			
55	3.25 s, 6H, NCH_3 3.53 s, 6H, NCH_3 4.34 s, 2H, CH	39.98 q, NCH_3 ; 177.83 s, C-1, C-4 40.53 q, NCH_3 ; 183.07 s, C-2, C-6 53.01 d, C-3a, C-6a;			
	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/vis λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)	MS m/e		
	1695 1606	243 (3.63) (CHCl_3)	222 (M^+ , 100%) (90°C) 207 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 15%) 150 ($\text{M}^+ - \text{HNCHN}(\text{CH}_3)_2$, 20%)		
57	1633 1532	340 (4.10) (DMF) 525 (4.40)	302 (M^+ ?, 8%) 259 (55%) 233 (M^+ ?, 14%) 108 (50%) 44 (100%)		

55 lässt sich auch aus 53a durch Erhitzen mit Natriumhydrid in Dimethylformamid, 40a aus 53b mit Kalium-tert-butylalkoholat in Tetrahydrofuran erzeugen. Bei Umsetzungen von 53d mit Basen konnte bisher kein cyclisiertes Produkt isoliert werden.

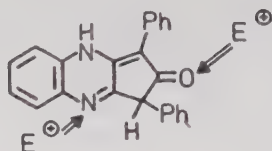
Interessanterweise liegt 55 im Gegensatz zu den Pigmenten 40, 56 und 57 in der C-H tautomeren Form vor (s. Tab. 10). Für diese Struktur sprechen nicht nur Farbe und Löslichkeit der Verbindung, sondern vor allem das Fehlen einer NH-Bande im IR-Spektrum und das Auftreten eines Dubletts im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum. Das Signal bei 53.01 ppm wird den Brückenkopfatomten C3a/6a zugeordnet.

Das leicht zugängliche 55 erlaubt die Synthese zahlreicher tetradonorsubstituierter Pyrrolopyrrole. 55 enthält zwei Merocyanineinheiten, die mit Elektrophilen am Ringstickstoff oder am Sauerstoff reagieren können. Setzt man 55 mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat (58a) in Methylenchlorid um und arbeitet mit wässriger Kaliumcarbonatlösung auf, so entsteht durch N-Alkylierung 61. Unter den gleichen Bedingungen wird mit



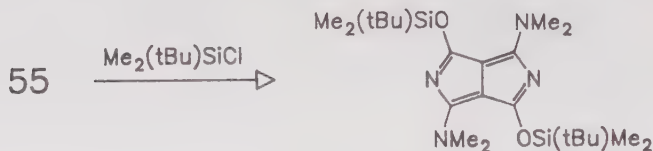
Triethyloxoniumtetrafluoroborat (**58b**) das O-alkylierte Produkt **62** erhalten. Beide Reaktionen laufen mit ungefähr 90% Ausbeute ab. Eine ähnliche Beobachtung wurde von Glöckner⁸¹ bei der Umsetzung von **63** mit Meerwein-Salzen gemacht. Auch in diesem Fall führen **58a** zur N- und **58b** zur O-Alkylierung. Das unterschiedliche Reaktionsverhalten kann damit erklärt werden, daß das mit **58a** gebildete Salz **59** aus der Reaktionslösung ausfällt (kinetische Kontrolle). Bei der Umsetzung mit **58b** bleibt das Primärprodukt in Lösung, es bildet sich das stabilere Dikation **60**, in dem die positiven Ladungen über jeweils fünf Zentren delokalisiert sind (thermodynamische Kontrolle). Die Strukturen **61** und **62** werden durch die ¹H-NMR-Spektren belegt (s. Tab. 11). Das Signal bei 2.77

ppm beweist die N-Methylierung bei **61**, das Signal bei 4.37 ppm die O-Ethylierung bei **62**.



63

55 reagiert mit tert-Butyldimethylchlorsilan und Natriumhydrid in Dimethylformamid zu **64** (spektroskopische Daten s. Tab. 11). Die



64

Tabelle 11: Spektroskopische Daten von **61**, **62** und **64**

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm]	IR (KBr) $\checkmark$ [cm^{-1}]	UV/Vis (C_6H_6) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
61	2.66 s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 2.77 s, 6H, NCH_3	1663 1610	402 (sh) 418 (4.48)
62	1.16 t, $J=7\text{Hz}$, 6H, OCH_2CH_3 3.00 s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 4.37 q, $J=7\text{Hz}$, 4H, OCH_2CH_3	1583 1415 1400	426 (sh) 450 (4.65)
64	0.51 s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 1.01 s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 2.90 s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1623 1594	425 (sh) 449 (4.48)
0.41 s 0.89 s 2.51 s 2.82 s zusätzliche Banden nach im Verhältnis: 2:3:1:1 längerem Stehen an Luft			

Verbindung scheint sich beim längeren Stehen an der Luft zu zersetzen. Im ^1H -NMR-Spektrum treten dann zusätzliche Banden auf, die mit der Abspaltung einer Silylgruppe oder einer Umlagerung in die N-silylierte Form erklärt werden können (vgl. Kapitel 1.4.3).

Die Chlorierung von **55** liefert je nach Bedingung unterschiedliche Reaktionsprodukte. Verwendet man Oxalylchlorid als Chlorierungsmittel, so tritt sofort eine Reaktion ein. Die Tetrahydrofuran-lösung färbt sich grün und es fällt ein violetter, schwerlöslicher Festkörper aus. Es scheint sich jedoch dabei nur um ein Addukt zu handeln, durch Umsetzung mit Aminen wird **55** wieder zurückgewonnen.

Durch Erhitzen von **55** mit Phosphorylchlorid auf 80°C gelangt man zum Dichlordiazapentalen **65**. Die Ausbeuten sind jedoch schlecht, als Hauptprodukt wird das monochlorierte Produkt **66** isoliert. Durch Zugabe von festem Kaliumcarbonat oder Diethylanilin⁸² steigt die Ausbeute an **65** auf 70%.

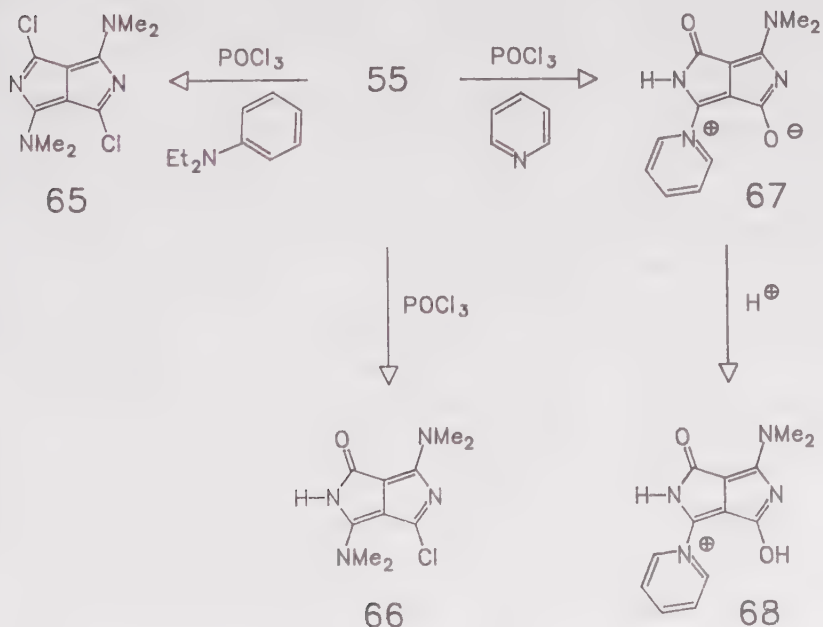
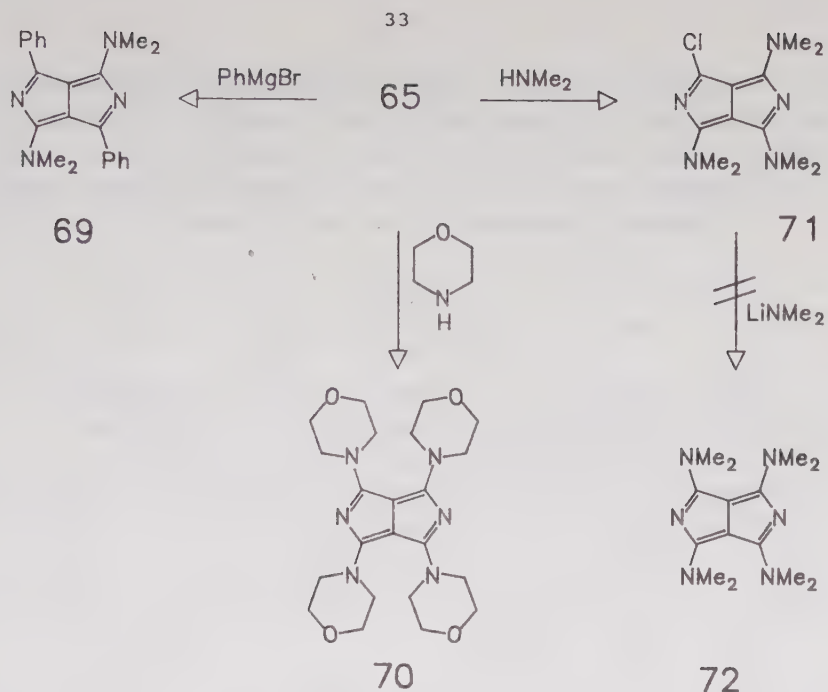


Tabelle 12: Spektroskopische Daten von 65, 66 und 67

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 67: D_6 -DMSO) δ [ppm]	IR (KBr) $\sqrt{[\text{cm}^{-1}]}$	UV/Vis λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
65	2.75 s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1597 1334	470 (sh) (C_6H_6) 499 (4.47)
66		3156 1685 1646	246 (CH_2Cl_2) 353 446
67	3.06 s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 8.07 m _C , 3H, m,p-Pyr.-H 9.40 s, 1H, N-H 9.65 m _C , 2H, o-Pyr.-H	3145 1678 1653	363 (4.06) (CHCl_3) 624 (4.09) 590 (3.92) (CH_3CN) 573 (3.99) (DMF) 518 (3.59) (H_2O)

Verwendet man Pyridin als Base, so resultiert bei dieser Umsetzung das Betain 67, das aufgrund seiner ausgeprägten negativen Solvatochromie interessant ist (spektroskopische Daten s. Tab. 12). Im Säuren findet ein Farbumschlag von Blau nach Orange statt, was auf die Bildung des Kations 68 zurückzuführen ist.

Obwohl 65 durch die zwei Dimethylaminogruppen eine elektronenreiche Verbindung ist (s. Kapitel 1.4.3), reagiert sie mit verschiedenen Nukleophilen. Mit Phenylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran wird das rote Pyrrolopyrrol 69 gewonnen (spektroskopische Daten s. Tab. 13). 69 stellt ein Bindeglied zwischen den Verbindungen 52 und den tetradonorsubstituierten Pyrrolopyrrolen dar. Analog sollten auch alkylierte Diazapentalene zugänglich sein. Durch zweistündiges Erhitzen mit Morphinol geht 65 in die Tetraaminoverbindung 70 über (spektroskopische Daten s. Tab. 13). Zweifach- und dreifachaminierte Verbindungen werden nicht gefunden. 65 verhält sich gegenüber Nukleophilen ähnlich wie ein 3-Chloro-2-propeniminiumsalz⁸³. An den Zentren C-1, C-3, C-4 und C-6 sitzt offensichtlich eine positive Partialladung. Ferner sind Chlor und Dimethylamin gut substituierbare nukleofuge Gruppierungen, so daß an diesen Positionen der Angriff von nukleophilen Partnern erfolgt.



Erhitzt man **65** mit Dimethylamin im Autoklaven so wird nur ein Chloratom gegen die Dimethylamingruppe ausgetauscht. Es entsteht **71**, das auch mit dem nukleophileren Lithiumdimethylamid nicht zum gewünschten Tetraamin **72** reagiert.

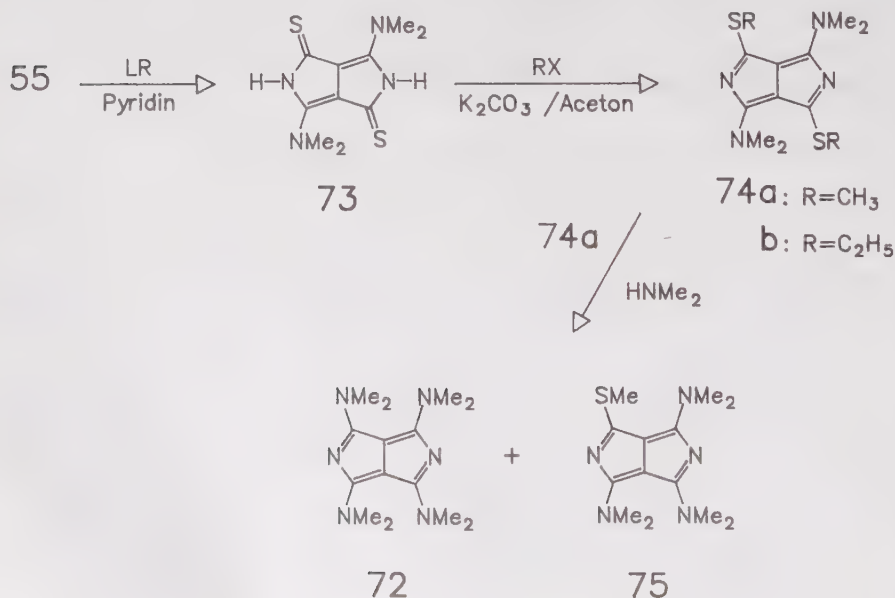
Tabelle 13: Spektroskopische Daten von **69**, **70** und **71**

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 69 : CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) $\sqrt{[\text{cm}^{-1}]}$	UV/Vis λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
69	3.18 s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 7.50 m _C , 6H, m,p-Ar.-H 7.65 m _C , 4H, o-Ar.-H	1619	251 (sh) (CHCl_3) 286 (4.39) 310 (sh) 508 (4.23)
70	3.43 s(br), 32H, NCH_2 - und OCH_2 -	1583 1539	329 (4.07) (C_6H_6) 458 (sh) 483 (4.38)
71	2.67 s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 2.81 s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 2.90 s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1590 1530	300 (4.33) (C_6H_6) 310 (sh) 450 (4.33)

Die Schwefelung von **55** mit Lawesson-Reagenz in Pyridin, liefert das rotviolette Dithion **73** (spektroskopische Daten s. Tab. 14). Im Gegensatz zu **55** liegt **73** in der N-H tautomeren Form vor. Dies wird durch die Bande bei 3193 cm^{-1} im IR- und durch das breite Signal bei 10.62 ppm im ^1H -NMR-Spektrum eindeutig belegt.

Die Alkylierung von **73** in Pottasche/Aceton führt zu den Bis(alkylthio)pentalenen **74a,b** (spektroskopische Daten s. Tab. 14).

Da die Alkylthiogruppe normalerweise eine gute Abgangsgruppe darstellt⁸⁴, wurde versucht, ausgehend von **74** die Tetraamino-
verbindung **72** herzustellen. Durch Erhitzen von **74a** mit Dimethylamin im Autoklaven wurde lediglich eine Methylthiogruppe substituiert und **75** in guten Ausbeuten isoliert. Bei einer Wiederholung des Versuchs im größeren Maßstab gelangte man jedoch zu einem Gemisch von Tetraamin **72** und Triamin **75**, das sich durch fraktionierte Kristallisation mit n-Hexan auftrennen ließ (spektroskopische Daten s. Tab. 14). Da **72** laut Elementaranalyse und Röntgen-Strukturanalyse ein Mol Wasser enthält, liegt es nahe



anzunehmen, daß bei dem zweiten Syntheseversuch beim Einkondensieren des Dimethylamins Wasserspuren in die Reaktionsmischung gelangten (die Reaktion sollte vielleicht besser in alkoholischer Dimethylaminlösung durchgeführt werden). Im nächsten Kapitel (1.4) werden die Eigenschaften der Diazapentalene besprochen.

Tabelle 14: Spektroskopische Daten von **72** - **75**

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 73 : $\text{D}_6\text{-DMSO}$) δ [ppm]	IR (KBr) / $\text{[cm}^{-1}\text{]}$	UV/Vis (C_6H_6) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
72	2.84 s, 24H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1606 1517	312 (4.34) 456 (sh) 481 (4.33)
73	3.45 s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 10.62 s(br), 2H, N-H	3193 1626 1505	329 (4.07) (DMF) 495 (sh) 525 (4.31)
74a	2.49 s, 6H, SCH_3 2.95 s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1570	326 (4.40) 490 (sh) 515 (4.56)
74b	1.34 t, $J=7\text{Hz}$, 6H, SCH_2CH_3 2.96 s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 3.23 q, $J=7\text{Hz}$, 4H, SCH_2CH_3	1570	327 (4.45) 489 (sh) 516 (4.56)
75	2.70 s, 3H, SCH_3 2.76 s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 2.89 s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 2.97 s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1617 1574 1526	306 (sh) 313 450 (sh) 477

1.4 Eigenschaften und spektroskopische Daten von Diazapentalenen

1.4.1 Elektronenspektren

Durch Einführung von Akzeptorresten in 2,5-Position wird das HOMO des Pentalens (**1**) energetisch abgesenkt, das LUMO bleibt unbeeinflusst (vgl. Abb. 4). Donorreste in 1,3,4,6-Stellung heben das LUMO an und beeinflussen die Energie des HOMO's nur wenig. In beiden Fällen sollte der HOMO-LUMO-Abstand (ΔE) zunehmen. Diese Erwartung wird durch HMO-Rechnungen von H.-U. Wagner⁸⁵ bestätigt (s. Tab. 15). Nimmt man den HOMO-LUMO-Abstand als Aromatizitätskriterium⁸⁶, so sollte **1** durch Donor-Akzeptorsubstitution Eigenschaften eines Aromaten bekommen. Wie in der Einleitung erwähnt, führen andere Aromatizitätskriterien zur gleichen Aussage.

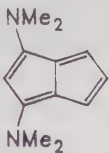
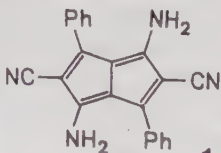
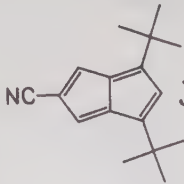
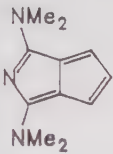
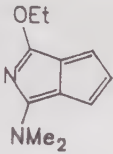
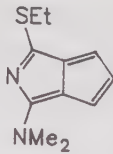
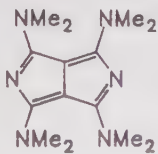
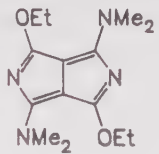
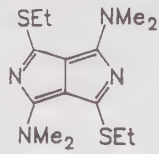
Tabelle 15: Substituenteneinfluß auf den HOMO-LUMO-Abstand in Pentalenen

Substituenten	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} (\beta)$
H	0.471
1,3,4,6-Tetraamino	0.918
2,5-Diaza	0.738
1,3,4,6-Tetraamino-2,5-diaza	0.942

Als experimentelles Maß für die HOMO-LUMO-Abstände können die längstwelligen Absorptionsmaxima der Pentalene herangezogen werden. Für das Grundsystem **1** wurde eine längstwellige Absorptionsbande von 659 nm berechnet⁸⁷, das tert-butylierte Pentalen **14** absorbiert bei 598 nm. Die Donor-Akzeptorsubstitution bei **11**, **26**, **29**, **30** und **37** führt nicht zu der erwarteten hypsochromen Verschiebung der längstwelligen Bande (s. Tab. 16). Dennoch handelt es sich um kristalline, bei Raumtemperatur stabile Verbindungen.

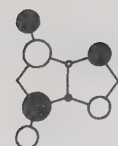
Die Farbe von **26** läßt sich, wie PPP-Berechnungen⁸⁸ zeigen, durch die Kopplung eines Trimethincyanins mit einem aromatischen

Tabelle 16: UV/Vis-Spektren einiger (Aza)Pentalene ($\lambda_{\max}$ [nm] (log ϵ); a) CH_2Cl_2 , b) CH_3OH c) Hexan d) Benzol)

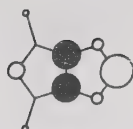
 26 a) 236(4.29), 329(4.42) 384(4.04), 618(2.56)	 11b b) 202(4.72), 245(4.37) 342(4.19), 614(3.61)	 30 a) 252(4.36), 357(3.70) 678(2.43), 744(2.43)
 27 c) 296(4.38), 306(4.37) 384(4.12), 534(2.76)	 29 c) 274(4.03), 281(sh) 393(4.16), 598(2.75)	 37 c) 322(sh), 333(4.34) 420(4.08), 684(2.63)
 72 d) 312(4.34), 456(sh) 481(4.33)	 62 d) 426(sh), 450(4.65)	 74b d) 327(4.45), 489(sh) 516(4.56)

Elektronensextett gut erklären. Auch für die Monoazapentalene **27**, **29** und **37** wird der Grundzustand am besten durch eine dipolare Struktur beschrieben, und der HOMO-LUMO-Übergang einem intramolekularen Charge-Transfer vom Cyclopentadienid zum Azaallylkation zugeordnet (vgl. Abb. 7).

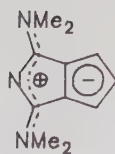
Die Elektronenspektren der donorsubstituierten Diazapentalene unterscheiden sich wesentlich von denen der Monoazapentalene (s. Abb. 8). Die längstwellige Absorptionsbande der Diazapentalene ist deutlich hypsochrom verschoben, gleichzeitig steigt ihre



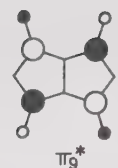
LUMO



HOMO



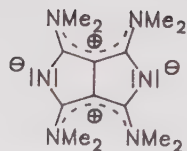
27a



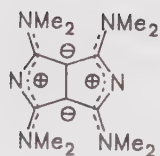
LUMO



HOMO

 π_8 

72a

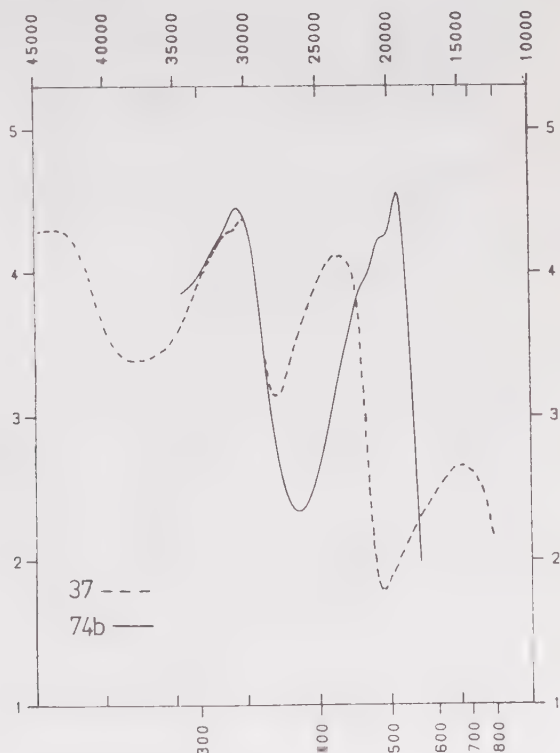
 π_7  π_6 

72b

Abb. 7: Grenzorbitale von Monoazapentalen 27 und Diazapentalen 72

Intensität stark an. Das Elektronenspektrum von **72** wurde mit PPP-Verfahren⁸⁹ berechnet. Die längstwellige Bande entspricht zu 99 Prozent dem HOMO-LUMO ($\pi_8-\pi_9^*$)-Übergang (s. Abb. 7). Die Grenzorbitale werden am besten durch zwei gekoppelte Trimethincyanine (entsprechend Formel **72a**) beschrieben. Im Vergleich zum offenkettigen Trimethincyanin ($\lambda_{\text{max}} = 312 \text{ nm}$ ^{90a}) absorbiert **72** bei größerer Wellenlänge (481 nm). Dies kann mit der starken antibindenden Wechselwirkung zwischen C-3a und C-6a im HOMO erklärt werden (s. π_8). Das HOMO wird dadurch energiereicher, der HOMO-LUMO-Abstand verkleinert sich. Dähne^{90d} hat für das gekoppelte Trimethincyanin eine Absorption von 404 nm berechnet. Die Anregung $\pi_7-\pi_9^*$ ist symmetrieverboten. Der nächste erlaubte ($\pi_6-\pi_9^*$)-Übergang entspricht der Bande eines Azacyanins gemäß Formel **72b**. Der berechnete Übergang (271 nm) stimmt mit dem für das offenkettige Azacyanin gemessenen (270 nm) überein (vgl. Tab. 18). Die Orbitaldiagramme zeigen praktisch keine Kopplung der beiden Azacyanin-Chromophore.

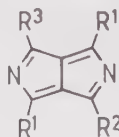
Abbildung 8: UV/Vis-Spektren von **37** und **74b**



In Tabelle 17 sind die längstwelligen Absorptionsmaxima der Diazapentalene nach sinkender Donorstärke der Substituenten in 1,3,4,6-Position (vgl. Kap. 1.4.3) aufgeführt. Die Wellenlänge der "Cyanin"-Bande wächst in der Reihenfolge $R^2 = R^3 = \text{OEt} \approx \text{OSiR}_3 < \text{NMe}_2 < \text{Morpholin} < \text{Cl} < \text{C}_6\text{H}_5 < \text{SEt}$. Auf den ersten Blick überrascht, daß die Ethoxygruppe die größte Blauverschiebung und die Ethylthiogruppe die stärkste Rotverschiebung bewirkt. Diese Beobachtung wird bei Polymethincyaninen jedoch häufig gemacht^{69,91,92}. Nach Fabian^{91a} läßt sich dieses Phänomen anhand eines einfachen Modells, der Kombination des NBMO des Allylkations (im Fall eines Trimethincyanins) mit den HOMO's der beiden endständigen Donorgruppen, erklären.

Bezogen auf 72 bedeutet das, daß mit abnehmender Donorstärke (Übergang $\text{NMe}_2 \rightarrow \text{OEt}$) der Elektronenübergang von den Donorsubstituenten auf das π -Gerüst erschwert wird (s. $\pi_8-\pi_9^*$). Mit anderen Worten, bei Verbindungen mit freien Elektronenpaaren werden häufig intramolekulare Redoxprozesse beobachtet⁹⁴. Das Ionisierungspotential der n-Elektronen ist in diesen Fällen kleiner als das der π -Elektronen. Solche $n-\pi^*$ -Übergänge sind meist intensitätsschwach.

Tabelle 17: Längstwellige Absorptionsmaxima von Diazapentalenen



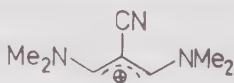
Verb.	R ¹	R ²	R ³	λ_{max} [nm] (log ϵ)
72	NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	481 (4.33)
70	Morpholin	Morpholin	Morpholin	483 (4.38)
62	NMe ₂	OEt	OEt	450 (4.65)
64	NMe ₂	Me ₂ (tBu)SiO	Me ₂ (tBu)SiO	449 (4.48)
75	NMe ₂	NMe ₂	SMe	477
74a	NMe ₂	SMe	SMe	515 (4.31)
69	NMe ₂	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	508 (4.23)
66	NMe ₂	NMe ₂	Cl	446
65	NMe ₂	Cl	Cl	499 (4.47)
43	C ₆ H ₅	Me ₂ (tBu)SiO	Me ₂ (tBu)SiO	486 (4.57)
52c	4-C ₆ H ₄ OMe	SEt	SEt	554 (4.48)
52a	C ₆ H ₅	SEt	SEt	486 (4.57)
52b	3-C ₆ H ₄ CN	SEt	SEt	543 (4.53)

Das längstwellige Absorptionsmaximum weist bei allen Pyrrolopyrrolen eine Schulter im kurzwelligen Bereich auf. Diese intensitätsschwache Bande könnte von einem $n-\pi^*$ -Übergang oder dem symmetrieverbotenen $\pi_7-\pi_9^*$ -Übergang herrühren. Interessant ist der Vergleich des Pentalen **11b** mit dem Pyrrolopyrrol **69**. **11b** absorbiert ca. 100 nm längerwellig als **69**, obwohl lediglich die beiden Ring-N-atome gegen Kohlenstoffatome mit Nitrilgruppen ausgetauscht sind (der Ersatz der Dimethylamino- durch Aminogruppen sollte einen schwachen hypsochromen Shift hervorrufen^{91a}). Eine ähnliche Rotverschiebung beobachtet man auch bei anderen Cyaninsystemen (s. Tab. 18). Sie dürfte auf eine Verlängerung des Chromophors (N vs. C-CN) zurückzuführen sein. Neben dem hypsochromen Shift bewirkt die Azasubstitution einen hyperchromen Effekt.

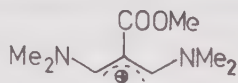
Tabelle 18: Längstwellige Absorptionsmaxima ($\log \epsilon$) von akzeptor-substituierten Vinamidiniumsalzen



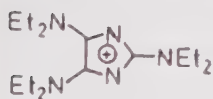
270 (4.60)^{90a}



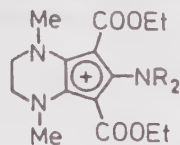
289 (4.33)^{90b}



312 (4.30)^{90c}



330 (4.30)⁹³



558 (2.70)⁸¹

1.4.2 Fluoreszenzspektren

Schon 1972 beobachtete Hartke³⁶ das Auftreten von Fluoreszenz bei den donor-akzeptorsubstituierten Pentalenen **11**. Bei einer Anregungswellenlänge von 340 nm zeigen die Verbindungen im Emissionsspektrum Maxima bei 380 und 417 nm.

Die starke Fluoreszenz der Pyrrolopyrroldione **41** wurde 1985 entdeckt, die mögliche Nutzenanwendung dieser Systeme in Sonnenenergie-Kollektoren oder als Laserfarbstoffe in einer Patentanmeldung der Ciba Geigy⁷² beschrieben. Aufgrund dieser Offenlegung wurden die von uns im gleichen Jahr aufgenommenen Fluoreszenzspektren nicht publiziert⁹⁵ (An dieser Stelle sei Prof. Langhals gedankt, der uns das Fluorometer zur Verfügung stellte und die Ergebnisse 1987 an die Chemischen Berichte⁷³ sandte).

Interessant sind die Fluoreszenzeigenschaften der donorsubstituierten Pyrrolopyrrole. Bei der Titration mit verdünnter Salzsäure fällt auf, daß die gelbgrüne bzw. orange Fluoreszenz intensiver wird (Fluoreszenzquantenausbeuten konnten nicht bestimmt werden). Lösungen von **69**, **71** und **74b** in Ethanol fluoreszieren erst nach Säurezugabe (s. Tab. 19). Bei **74a** wird durch Säurezugabe die Emmissionsbande zu längeren, bei **70** und **72** zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Im gleichen Sinn ändert sich jeweils die längstwellige Absorptionsbande.

Neben intramolekularen Relaxationsprozessen (Rotation, Schwingung und konformative Umlagerung) können auch zwischenmolekulare

Tabelle 19: Abhängigkeit der Fluoreszenzfarbe und -intensität vom pH Wert

Verb.	Absorption $\lambda_{\max}$ [nm]	Emission (EtOH)	Absorption $\lambda_{\max}$ [nm] (EtOH/0.1n HCl)	Emission
69	501	---	467 (510sh)	575
74b	511	---	517	568
74a	510	538	515	554
71	444	---	352 (396sh)	510
62	443	469	Entfärbung	
72	475	500	472	490
70	477	503	360 (400sh)	491

Relaxationsprozesse (Umorientierung von Lösungsmittelmolekülen) einen erheblichen Teil der Anregungsenergie umwandeln (anomale Stokes'sche Rotverschiebung)⁹⁶. Die Abhängigkeit der Fluoreszenzfarbe und -intensität vom pH-Wert wurde an verschiedenen Stickstoffheterocyclen untersucht (Phenazin⁹⁷, Adenin⁹⁸, Purin⁹⁹). Auch in diesen Systemen wird in polaren, protischen Lösungsmitteln oder durch Säurezugabe die Fluoreszenz aktiviert. Begründet wird dies damit, daß das Ionisierungspotential der n-Elektronen durch Ausbildung von H-Brücken erhöht wird. $n-\pi^*$ -Anregungszustände, die aufgrund ihrer langen Lebensdauer (strahlungslose Desaktivierung) für die Fluoreszenzlöschung verantwortlich sind, werden energetisch angehoben.

Das Fluoreszenzverhalten der tetradonorsubstituierten Pyrrolopyrrole läßt sich auf diese Weise sehr gut erklären. Der $\pi_8-\pi_9^*$ -Übergang wird bei den meisten Verbindungen durch Säurezugabe nur unwesentlich verändert (s. Tab 19, vgl. Grenzorbitale in Abb. 7). Stärker wird offensichtlich der in Kapitel 1.4.1 diskutierte $n-\pi^*$ - bzw. $\pi_7-\pi_9^*$ -Übergang beeinflusst.

Aus der pH-Abhängigkeit der Fluoreszenzintensitäten sollten sich pK_a^* -Werte für die Pyrrolopyrrole ermitteln lassen^{94,98}; interessant wäre ein Vergleich mit der in Kapitel 1.4.5 diskutierten Basizität der Verbindungen im Grundzustand.

1.4.3 Cyclovoltammetrie

Mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie¹⁰⁰ erhält man schnell und einfach quantitative Aussagen über das Reduktions- und Oxidationsverhalten einer Verbindung. Die wichtigste Information eines Cyclovoltammogramms (CV) ist das Redoxpotential, das im Fall einer reversiblen Ladungsübertragung mit $E = (E_P^{Ox} + E_P^{Red})/2$ gegeben ist (s. Abb. 9). Ein Reduktions/Oxidationsschritt ist ideal reversibel, wenn $i_{PC}/i_{PA} \approx 1$, i_{PC} und i_{PA} proportional zu $v^{1/2}$ und für den Fall eines Einelektronenschritts $E_P^{Ox} - E_P^{Red} \approx 60 \text{ mV}$ ¹⁰¹ ist.

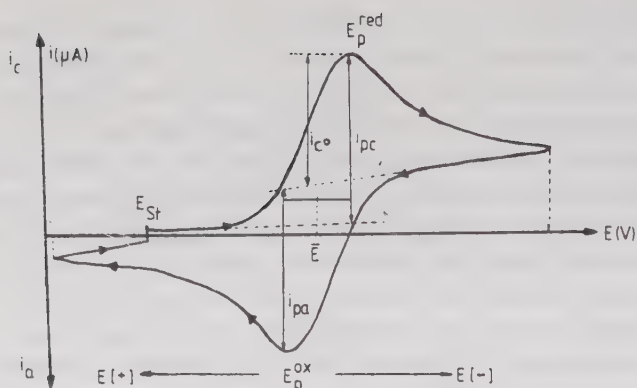
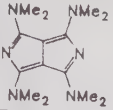
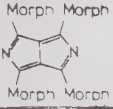
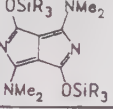
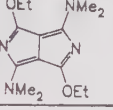
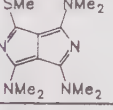
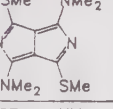
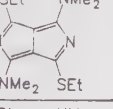
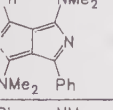
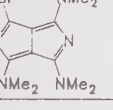


Abb. 9: Cyclovoltammogramm für einen reversiblen Ladungstransfer
 E_p^{ox} : Oxidationspeakpotential,
 E_p^{red} : Reduktionspeakpotential,
 E : Mittenpotential = $(E_p^{ox} + E_p^{red})/2$
 i_{pc}/i_{pa} : kathodischer/anodischer Spitzenstrom
 i_c : kathodischer Spitzenstrom zur Grundlinie

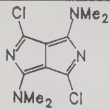
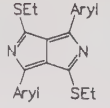
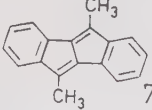
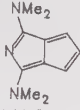
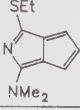
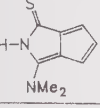
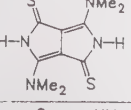
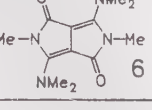
Über das Redoxverhalten von Pentalenen ist bis dato wenig bekannt. Nur vom Tri-tert-butylpentalen **14** wurde ein CV aufgenommen²⁴. Bei +0.75 V wird **14** reversibel zum Radikalkation oxidiert und bei -1.45 V irreversibel zum Radikalanion reduziert. Im Bereich von +2.0 bis -2.8 V wird keine weitere Oxidation oder Reduktion beobachtet. Dies ist überraschend, denn das Dianion des Pentalens (**1**) konnte auf anderem Weg hergestellt werden²⁵. Da tert-Butylgruppen schwache Donorreste darstellen, sollte das Reduktionspotential des Dianions von **1** nur unwesentlich kathodisch verschoben werden¹⁰². Die Reduktion von **14** mit Natrium oder Kalium führte auch nur zum Radikalanion²³.

Das elektrochemische Verhalten der Mono- und Diazapentalene wurde mittels Cyclovoltammetrie untersucht, die Redoxpotentiale sind in Tabelle 20 zusammengestellt. Sofern nicht besonders gekennzeichnet (*), liegen reversible Einelektronenübertragungen vor. Die Messungen wurden unter standardisierten Bedingungen in Acetonitril/0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat unter Argonatmosphäre durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente eine Goldelektrode, als Vergleichselektrode Silber/Silberchlorid/3M Natriumchlorid.

Tabelle 20: Redoxpotentiale (E^{Ox} und E^{Red} [V]) von Mono- und Diazapentalenen in Acetonitril (Dichlormethan)

Verb.	Oxidation		$E_1^{\text{Ox}} - E_1^{\text{Red}}$	Reduktion	
	E_2^{Ox} 2+/+	E_1^{Ox} +/0		E_1^{Red} 0/-	E_2^{Red} -/2-
 72	0.37 (0.49)	-0.01 (0.00)	1.94	-1.95	
 70	0.47 (0.56)	0.18 (0.24)	1.92	-1.74	
 64	(0.77)	(0.22)			
 62	0.77 (0.89)	0.17 (0.19)			
 75	0.65 (0.79)	0.22 (0.24)	1.99	-1.77	
 74a	0.83 (0.97)	0.34 (0.35)	1.86	-1.52	
 74b	(1.01)	(0.39)			
 69	(1.08)	(0.55)	(1.82)	(-1.265)	(-1.71*)
 71	0.95* (1.02*)	0.45 (0.46)	2.18	-1.73*	-1.86

Fortsetzung von Tabelle 20

 65	1.24 [*] (1.45 [*])	0.76 (0.83)	2.03	-1.27 (-1.36)
Aryl : 4-C ₆ H ₄ OCH ₃ 52c	(1.33)	(0.99)	(1.76)	(-0.77) (-1.42 [*])
 52a	(1.68 [*])	1.20 [*] (1.16)	(1.82)	-0.55 (-0.66) -1.29 (-1.29 [*])
Aryl : 3-C ₆ H ₄ CN 52b	(1.80 [*])	(1.36 [*])	(1.85)	(-0.49) (-1.15)
 76	1.50 [*]	0.98 [*]	2.90	(-1.92) (-2.43 [*])
 27		0.63 [*] (0.66 [*])	2.55	-1.92
 37		0.77 [*] (0.76 [*])	2.13 (2.13)	-1.36 -1.37
 36		0.88 [*]	2.23	-1.35 [*]
 73	(0.97 ^a)	0.31 ^a)		
 61	(0.83 [*])	(0.20)		

a) = DMF
 * = irreversibel

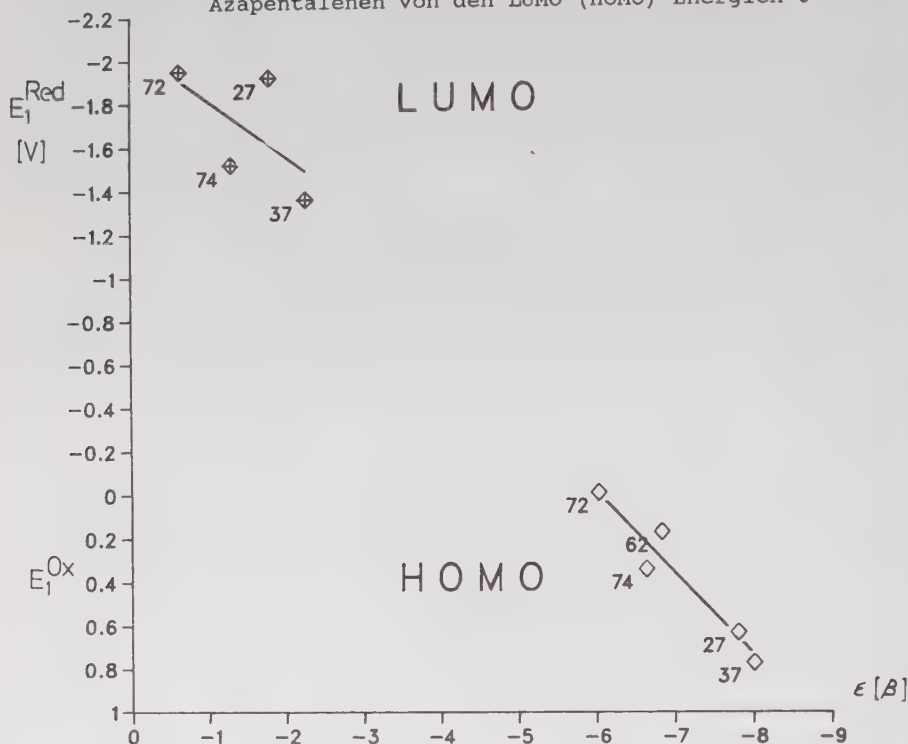
Die Monoazapentalene **27** und **37** lassen sich in dem gewählten Bereich ($\approx +1.8$ V bis -2.0 V) nur irreversibel zu Radikalkationen oxidieren und zu Radikalanionen reduzieren. Dagegen zeigen alle dreizehn Diazapentalene bei der Oxidation zwei Einelektronenschritte. Außer bei den akzeptorsubstituierten Pyrrolopyrrolen **65**, **52a** und **52b** erfolgt selbst der zweite Schritt zum Dikation voll reversibel. Die Stabilität der Radikalkationen und Dikationen scheint in der Reihe der Diazapentalene deutlich erhöht zu sein. Ein quantitatives Maß für die thermodynamische Stabilität einer Radikalzwischenstufe ist die Semichinonbildungskonstante (K_{SEM})¹⁰³. Für die Radikalkationen der Diazapentalene läßt sie sich aus dem Abstand zwischen E_1^{OX} und E_2^{OX} einfach berechnen¹⁰⁴. Das Radikalkation von **62** ist demnach am stabilsten ($K_{SEM} = 1.5 \cdot 10^{10}$), das von **70** am instabilsten ($8.2 \cdot 10^4$).

Bemerkenswert ist, daß selbst die elektronenreichen Diazapentalene **70**, **72**, **74** und **75** reversibel zu Radikalanionen reduziert werden können. Vergleicht man **72** mit dem Monoazapentalen **27**, so fällt auf, daß **72** zwar wesentlich leichter oxidiert wird, die Reduktion zum Radikalanion jedoch bei praktisch gleichem Potential erfolgt (das gleiche gilt für **74a** und **37**).

Die phenylsubstituierten Pentalene **52** und **69** lassen sich sogar zu Dianionen reduzieren; es liegen folglich vierstufige Redoxsysteme vor. Bisher konnte nur bei einer Verbindung mit Pentalengerüst, dem Indenoinden **76**, Dikation und Dianion cyclovoltammetrisch nachgewiesen werden²⁶; die Redoxpotentiale wurden in Tabelle 20 aufgenommen. Im Vergleich zu den Pyrrolopyrrolen **52** und **69** wird **76** wesentlich schwerer reduziert, jedoch bei ähnlichem Potential oxidiert. Der Abstand von E_1^{OX} und E_1^{Red} ist beim benzanellierten **76** (2.90 V), beim tert-butylierten **14** (2.20 V) und beim Monoazapentalen **27** (2.55 V) deutlich größer als bei den vorgestellten Pyrrolopyrrolen (1.76 bis 2.03 V).

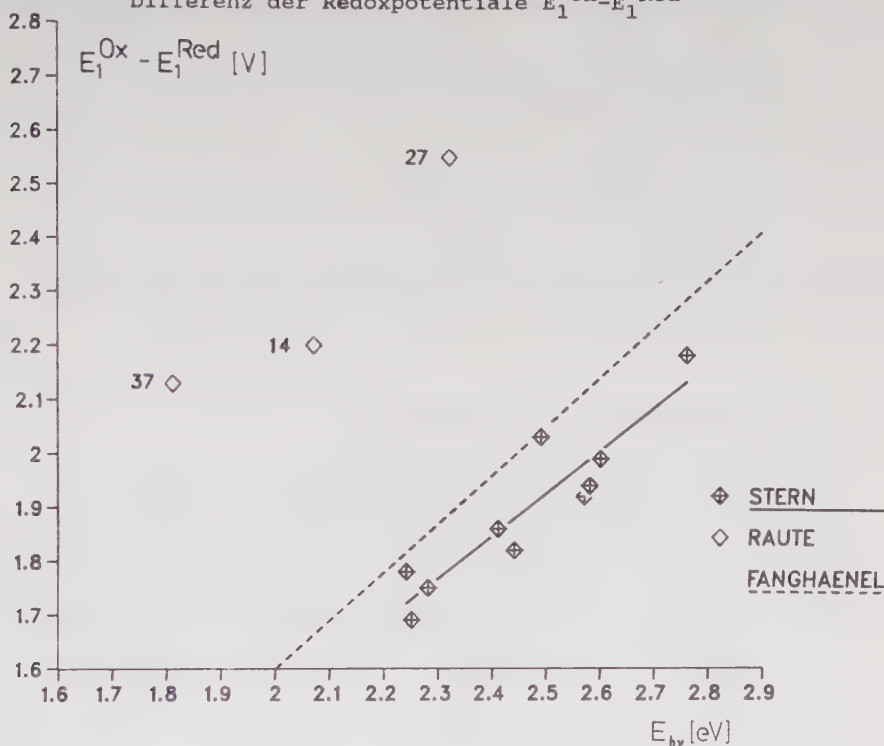
Das Reduktionspotential (E_1^{Red}) der Pentalene steht in Beziehung zur Elektronenaffinität, die wiederum ein Maß für die Energie des jeweiligen LUMO's darstellt¹⁰⁵. Eine entsprechende Beziehung besteht zwischen E_1^{OX} , dem Ionisierungspotential und der Energie des HOMO's¹⁰⁶. Abbildung 10 zeigt eine Korrelation berechneter

Abbildung 10: Abhängigkeit der Redoxpotentiale E_1^{Red} (E_1^{Ox}) von Azapentalenen von den LUMO (HOMO)-Energien ϵ



LUMO-Energien (H.-U. Wagner)⁸⁹ mit den Reduktionspotentialen (E_1^{Red}), sowie berechneter HOMO-Energien mit E_1^{Ox} . Auch bei donor-akzeptorsubstituierten Pentalenen scheint ein linearer Zusammenhang der erwähnten Größen, wie er zum Beispiel für Vinamidiniumsalze¹⁰⁷ und nichtbenzoide Aromaten¹⁰⁸ gefunden wurde, zu bestehen. In der letztgenannten Arbeit¹⁰⁸ werden $(4n)\pi$ -Systeme (insbesondere das Pentalen) bewußt ausgeklammert, weil ihre Werte von der für nichtbenzoide Aromaten ermittelten Geradengleichung deutlich abweichen. Ferner sei die Arbeit von Hoijsink¹⁰⁹ erwähnt, der für alternierende Kohlenwasserstoffe einen linearen Zusammenhang von Reduktions- und Oxidationspotential fand. Dieser ist auch für die nichtalternierenden Pyrrolopyrrole annähernd erfüllt.

Abbildung 11: Beziehung zwischen der Anregungsenergie $E_{h\nu}$ und der Differenz der Redoxpotentiale $E_1^{\text{Ox}} - E_1^{\text{Red}}$



Der Abstand zwischen E_1^{Ox} und E_1^{Red} stellt ein experimentelles Maß für den HOMO-LUMO-Abstand dar. Wie in Kapitel 1.4.1 erwähnt, entspricht die längstwellige Absorptionsbande der Pyrrolopyrrole (Cyaninbande) zu 99 Prozent dem HOMO-LUMO-Übergang. Daher sollte die Differenz zwischen E_1^{Ox} und E_1^{Red} mit der Elektronen-anregungsenergie $E_{h\nu}$ korrelierbar sein. In Abbildung 11 sind die beiden Energien miteinander in Beziehung gesetzt. Die für die Pyrrolopyrrole ermittelte Ausgleichsgerade stimmt recht gut mit den von Fanghänel¹¹⁰ für Polymethincyanine gefundenen Ergebnissen überein (vgl. gestrichelte Gerade). Im Gegensatz dazu weichen die Werte für die Monoazapentalene 27 und 37 sowie für 14 deutlich von der Geraden ab (CT-Übergänge). Allgemein ist bei solchen Korrelationen zu beachten:

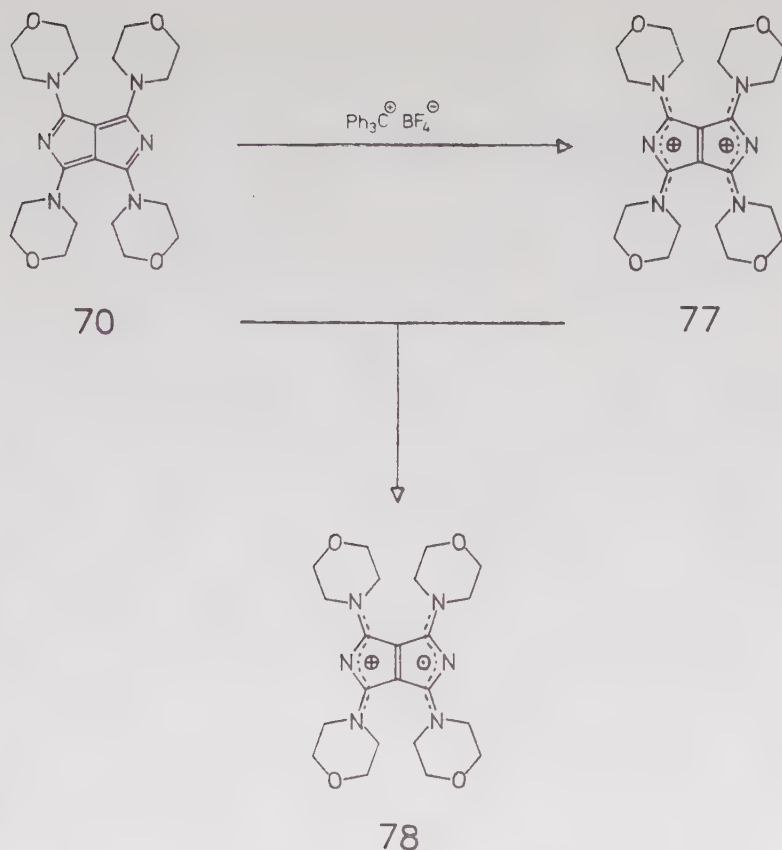
1. Angeregte Zustände ($S_1...$) im Elektronenspektrum werden am besten durch Wechselwirkung verschiedener Konfigurationen (CI) beschrieben. Die Anregungsenergien (Grundzustand - S_1) müssen daher nicht mit den nach HMO berechneten Energiedifferenzen $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ in einem linearen Zusammenhang stehen.
2. Cyclovoltammetrisch bestimmte Redoxpotentiale sind thermodynamische Größen, d.h. die Reduktions- bzw. Oxidationsprodukte nehmen ihre Minimumsgeometrien ein. Dagegen erfolgen bei der Elektronenspektroskopie die Übergänge "vertikal" (Franck-Condon-Prinzip).

1.4.4 Radikalkationen und Dikationen

Aufgrund der Ergebnisse cyclovoltammetrischer Untersuchungen (s. Kap. 1.4.3) sollten tetradonorsubstituierte Pyrrolopyrrole auch chemisch leicht zu stabilen Radikalkationen und Dikationen oxidiert werden können. Dies wird durch Vorversuche bestätigt. Die gelben Lösungen der Pyrrolopyrrole verfärben sich bei Zugabe von Oxidationsmitteln wie Jod, Chloranil oder Nitrosyltetrafluoroborat augenblicklich dunkelrot. Versetzt man **70** mit einem Moläquivalent Trityltetrafluoroborat, so fällt aus der Methylenchloridlösung das rotviolette Dikationsalz **77** aus (spektroskopische Daten s. Tab. 21). Als Strukturbeweis dient die korrekte Elementaranalyse und das Cyclovoltammogramm, das mit dem von **70** identisch ist. (s. Kap. 1.4.3). **77** ist im Festkörper bis 200°C stabil, Lösungen entfärben sich erst nach mehreren Stunden.

Tabelle 21: Spektroskopische Daten von **77**

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis (CH_3CN) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
3.5-4.0 m, Morpholin	1587 1084	270 (4.49) 362 (3.94) 520 (3.81)

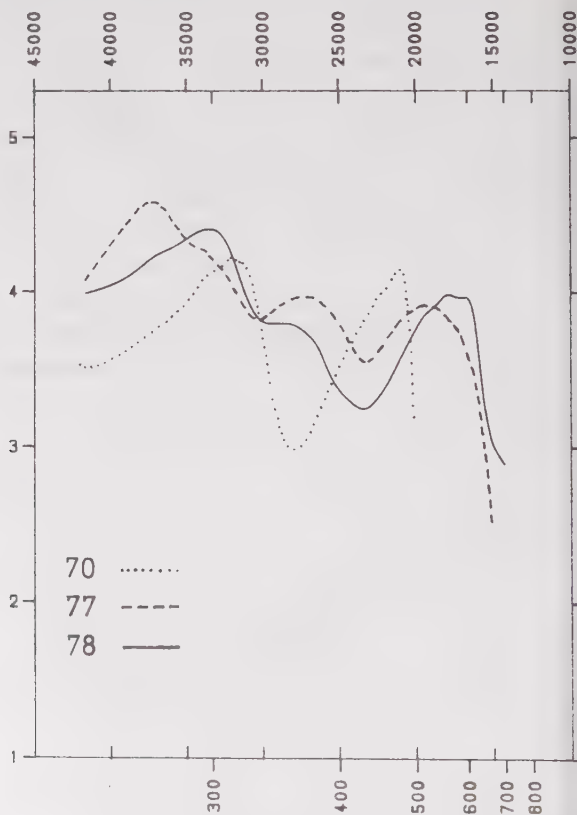


Mit 77 ist erstmals ein Pentalendikation isoliert worden. Die Herstellung eines Hexachlorpentalendikations wurde zwar berichtet¹¹¹, seine Struktur jedoch nicht nachgewiesen. Dikationen des Indenoindens 76 konnte Rabinovitz²⁶ in Lösung erhalten (vgl. Kap. 1.4.3). Die erhöhte Stabilität von 76^{++} gegenüber 1^{++} wird der Ausdehnung des π -Perimeters und der damit verbundenen besseren Ladungstrennung zugeschrieben²⁶.

Die Frage, ob 77 in einer lokalisierten oder delokalisierten Struktur vorliegt, kann erst eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung klären. Leider fehlen hierfür bisher geeignete Kristalle. MNDO-Berechnungen⁸⁹, die die lokalisierte Schreibweise des Dikations rechtfertigen, werden in Kapitel 1.4.7 besprochen.

Betrachtet man das Pentalendikation mit seinen 6π -Elektronen als Aromaten, so läßt sich **70**, das Radikalkation **78** und das Dikation **77** als zweistufiges Redoxsystem vom inversen Wurster-Typ auffassen. Für Radikalkationen oder -anionen dieses Typs sollte man nach Hünig¹¹² eine hohe Stabilität erwarten. Dennoch wird bei der Oxidation mit einem Äquivalent Tritylsalz nur das Dikation **77** isoliert. Grund hierfür könnte die schlechte Löslichkeit von **77** in Methylenchlorid sein. Die Oxidation sollte daher in einem polareren Lösungsmittel wiederholt werden. Ferner sei darauf hingewiesen, daß **78** in der Reihe der Pyrrolopyrrolradikalkationen die geringste Stabilität aufweisen sollte (vgl. K_{SEM} in Kap. 1.4.3). Durch Vereinigung stöchiometrischer Mengen von **70** und **77** in Acetonitril konnte **78** in Lösung erhalten werden (Komproportionierung). Die Elektronenspektren von **70**, **77** und **78** sind in Abbildung 12 wiedergegeben. Erwartungsgemäß absorbiert das Radikalkation **78** am längstwelligen (595 nm).

Abb. 12: UV/Vis-Spektren
von **70**, **77** und **78**



1.4.4.1 Reaktionen mit 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan (TCNQ)

TCNQ¹¹³ ist nach Perlstein¹¹⁴ ein exzellenter Akzeptor für organische CT-Komplexe, weil es leicht ein Radikalanion bildet, das durch den -I-Effekt der vier Cyanogruppen und die Ausbildung eines aromatischen Elektronensextetts stabilisiert wird. Einige dieser Komplexe zeigen eine hohe elektrische Leitfähigkeit, was ihnen den Namen "Organische Metalle"¹¹⁵ einbrachte. Für die Erklärung des Ladungstransports in solchen Systemen ist neben der Existenz des TCNQ-Dianions die intermolekulare Wanderung des aromatischen Sextetts entlang des Stapels aus teilweise reduzierten TCNQ-Molekülen von Bedeutung¹¹⁴ (von Wudl^{114b} wird diese vereinfachte Anschauung kritisiert). In Komplexen mit 1:1-Stöchiometrie kann ein solcher durchschnittlicher "mixed valence"-Zustand nur erreicht werden, wenn nicht jedes TCNQ-Molekül ein Elektron aufnimmt, sondern nur eine statistische Elektronenübertragung r mit $0 < r < 1$ stattfindet. Die bestimmende Größe für den Elektronenübergang in einem CT-Komplex ist nach Mulliken¹¹⁶ die Differenz zwischen dem Ionisierungspotential des Donors (I_D) und der Elektronenaffinität des Akzeptors (E_A). Einfacher zugänglich ist das Oxidationspotential E_D^{Ox} (s. E_1^{Ox} in Kap. 1.4.3) und das Reduktionspotential E_A^{Red} (für TCNQ unter den gegebenen Bedingungen + 0.17 V). Für gute Leitfähigkeiten soll die Differenz beider Größen ungefähr zwischen den Werten $-0.19 \text{ V} < E_D^{Ox} - E_A^{Red} < 0.25$ liegen¹¹⁷. Betrachtet man die große Donorstärke der Pyrrolopyrrole, so sollten einige mit TCNQ leitfähige Komplexe bilden können.

Vereinigt man heißgesättigte Lösungen von TCNQ mit denen der Pyrrolopyrrole **61**, **62**, **72**, **74a** und **75**, so entstehen die schwarzbraunen Komplexe **79a-f**, die zum Teil einen blauvioletten Oberflächenglanz zeigen (spektroskopische Daten und Leitfähigkeitswerte¹¹⁸ s. Tab. 22 und 23).



79a-f

Tabelle 22: Spektroskopische Daten von 79a-f und 80

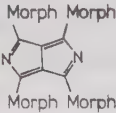
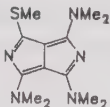
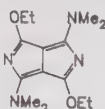
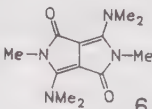
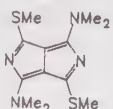
Donor	79 (n)	IR (KBr) ✓ [cm ⁻¹]	UV/Vis (CH ₃ CN) λ _{max} [nm] (log ε)
 70	79a (n=1)	2180 2154 s 1576	300 (4.37); 374 (sh); 392 (4.78); 480 (3.81); <u>530</u> (sh); 563 (3.89); <u>600</u> (3.92); 664 (3.66); 678 (3.71); 695 (sh); 727 (sh); 742 (4.11); 759 (4.05); 823 (sh); 842 (4.35)
 75	79b (n=1)	2180 2155 1592	279 (4.29); 374 (sh); 393 (4.65) 419 (sh); 433 (sh); 463 (sh); <u>602</u> (sh); <u>612</u> (3.33); <u>625</u> (3.32); <u>652</u> (sh); 665 (3.54); 678 (3.65); 698 (sh); 727 (sh); 743 (4.10); 760 (4.04); 822 (sh); 841 (4.36)
 62	79c (n=1)	2193 1608 1585	240 (4.29); 375 (sh); 394 (4.68); 417 (sh); 440 (4.41); <u>535</u> (3.53); <u>580</u> (3.74); 665 (3.58); 680 (3.61); 700 (sh); 728 (sh); 742 (4.10); 760 (4.04); 824 (sh); 842 (4.29)
62	79d (n=5)	2227 2179 br 1576	375 (sh); 392 (5.51); 490 (sh); 603 (sh); 616 (sh); 630 (sh); 651 (sh); 728 (sh); 742 (4.34); 760 (4.28); 824 (sh); 842 (4.67)
 61	79e (n=1)	2185 2159 1687 1618	233 (4.36); 257 (sh); 371 (sh); 394 (4.67); 415 (sh); 433 (sh); <u>481</u> (3.87); <u>516</u> (3.83); 600 (sh); 613 (sh); 665 (3.65); 679 (3.73); 698 (sh); 728 (sh); 742 (4.20); 760 (4.13); 823 (sh); 841 (4.45)
 74a	79f (n=1)	2198 2185 1581	324 (4.43); 375 (sh); 392 (4.81); 485 (sh); 512 (4.53); 667 (sh); 680 (2.97); 695 (2.99); 727 (sh); 742 (3.21); 760 (3.13); 824 (sh); 841 (3.47)
I ₂			
74a	80	1587	295, 325, 365, 494, 517, 640, 697 ≈800 (schwach)



Tabelle 23: Elektrische Leitfähigkeiten¹¹⁸ der Komplexe **79a-f** und **80**

Verb.	$E_{\text{Ox}} - 0.17 \text{ V}$ [V]	$\epsilon_{842} / \epsilon_{392}$	Pulverleitfähigkeit $\sigma [\text{S cm}^{-1}]$
79a	0.01	≈ 0.5	$1.8 \cdot 10^{-3}$
79b	0.05	0.57	$7.8 \cdot 10^{-3}$
79c	0.00	0.41	$5.1 \cdot 10^{-6}$
79d		0.15	$1.5 \cdot 10^{-2}$
79e	0.03	≈ 0.65	$1.6 \cdot 10^{-6}$
79f	0.17	0.05	$4.7 \cdot 10^{-6}$
80			$2 \cdot 10^{-8}$

Die Lage der Nitrilbande im IR-Spektrum gibt einen Anhaltspunkt für den Ionizitätsgrad τ eines TCNQ-Komplexes im Festkörper¹¹⁹. Im Spektrum von **79f** erscheint die Nitrilbande bei 2198 cm^{-1} , bei den anderen Komplexen ist sie zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Wie erwartet, nimmt der Ionizitätsgrad mit zunehmender Donorstärke des Pyrrolopyrrols zu und erreicht in **79a** und **79b** ungefähr 1 (vgl. Tab. 22).

In Lösung läßt sich der Grad des Ladungsübergangs anhand des Verhältnisses der Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{842}/\epsilon_{395}$ abschätzen^{113b}. Zum Teil weisen die Pyrrolopyrrole im Bereich von 395 nm auch intensive Absorptionsbanden auf. Im Fall von **79a** und **79e** wurde daher das Verhältnis von ϵ_{842} des Komplexes zu ϵ_{842} des Lithiumsalzes von TCNQ ($\epsilon = 43500$)^{113b} genommen (s. Tab. 23). **79f** ist als neutraler CT-Komplex aufzufassen, ebenso der Iodkomplex **80**, der zum Vergleich in die Tabellen 22 und 23 aufgenommen wurde. Bei den anderen Komplexen findet schon im Grundzustand ein Elektronenübergang vom Pyrrolopyrrol zum TCNQ statt. Das Verhältnis $\epsilon_{842}/\epsilon_{395}$ ist bei diesen Komplexen ungefähr 0.5, d.h. neutrales TCNQ und sein Radikalanion liegen in äquimolaren Mengen vor.

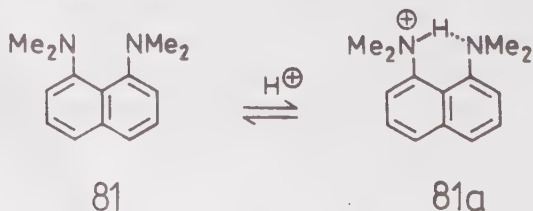
In den Elektronenspektren von **79a,b,c,e** treten neben den Banden der Pyrrolopyrrole, des TCNQ und des TCNQ-Radikalanions weitere Banden auf, die in Tabelle 22 unterstrichen sind. Sie werden dem jeweiligen Radikalkation des Pyrrolopyrrols zugeordnet. Ein Vergleich der Elektronenspektren von Radikalkation **78** und Komplex **79a** bestätigt diese Annahme (s. Abbildung 12).

Schließlich sei auf die interessante Zusammensetzung von **79d** hingewiesen. Fast alle der sogenannten "komplexen" TCNQ-Salze besitzen 1:2- oder 2:3-Stöchiometrie. Ihre um meist vier bis sechs Größenordnungen bessere Leitfähigkeit kann auf ein halbgefülltes Band als Folge des "mixed-valence"-Zustandes ($\tau \approx 0.5$) zurückgeführt werden¹¹⁷. Abweichend von der Herstellung der anderen Komplexe wurde **79d** durch Vereinigung von **62** mit zwei Moläquivalenten TCNQ erhalten. Aus der heißen Acetonitrillösung fällt der Komplex **79c** in Form blauvioletter Nadeln an. Aus der erkalteten Mutterlauge kann **79d** als schwarzbrauner Festkörper gewonnen werden. Im IR-Spektrum von **79d** sind alle Banden, insbesondere im Bereich von 1500 bis 3500 cm^{-1} , stark verbreitert, eine Totalabsorption über den gesamten IR-Bereich wie bei TCNQ-Salzen mit hoher elektrischer Leitfähigkeit¹²⁰ wird nicht beobachtet.

70, **72** und **75** sollten mit zwei Äquivalenten TCNQ ebenfalls komplexe Salze bilden, die höhere Leitfähigkeiten aufweisen könnten. Neben dem einfachen Zusammenfügen der Donor- und Akzeptorkomponente besteht auch die Möglichkeit der Kristallzüchtung in Diffusionsapparaturen nach Anderson¹²¹ oder der Elektrokristallisation¹²² des Pyrrolopyrrols.

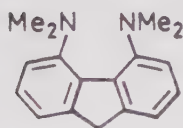
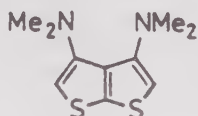
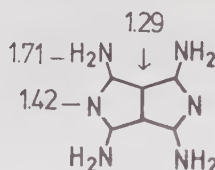
1.4.5 Basizität und pK_a -Werte

Aufsehen erregte 1968 eine Arbeit von Alder¹²³ über die bemerkenswert hohe Basizität von 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (**81**). **81** ist um mehrere Zehnerpotenzen basischer als normale aromatische Amine, was auf die sterische Wechselwirkung der beiden peri-ständigen Dimethylaminogruppen und auf die Bildung einer starken $\text{N}^+\text{H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrücke in **81a** zurückgeführt wurde (pK_a -Werte s. Tab. 25). Einige Röntgenstrukturdaten von **81**¹²⁴ werden in Kapitel 1.4.7 besprochen.



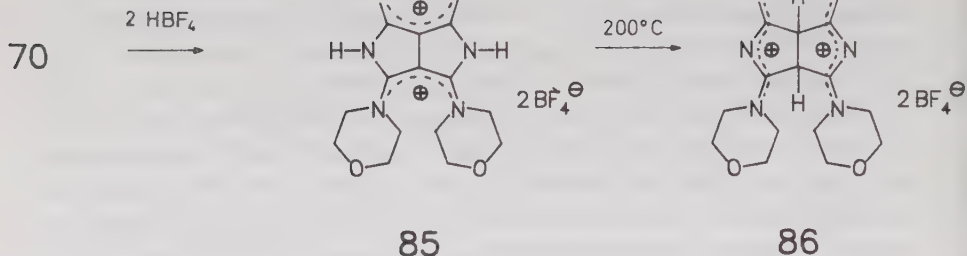
Eine noch stärkere Base ist 4,5-Bis(dimethylamino)fluoren (**82**)¹²⁵ ($\text{pK}_a \approx 13.5$). **82** hat einen kürzeren N-N-Abstand als **81** und bildet in der protonierten Form eine nahezu lineare Wasserstoffbrücke aus. Letzteres zeigt, daß sich die freien Elektronenpaare der beiden Stickstoffatome aufgrund der besonderen Molekülgeometrie entlang der N-N-Verbindungsline ausrichten.

Interessant wäre nun, den umgekehrten Weg zu gehen und das Naphthalingerüst durch das des isoelektronischen Thienothiophens zu ersetzen. Die Frage wäre, ob der größere N-N-Abstand und der ungünstigere N··H··N-Winkel (vgl. **81a**: $\approx 140^\circ$)¹²⁶ die Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke noch ermöglicht. Nach Lechner¹²⁷ ist das Thienothiophen **83** schwächer basisch als N,N'-Dimethylanilin (s. Tab. 25). Die Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke scheint daher nicht effektiv zu sein.

**82****83****84**

Zur Prüfung obenerwähnter Frage bieten sich auch die tetraaminosubstituierten Pyrrolopyrrole **70** und **72** an. Hier besteht jedoch die Möglichkeit, daß die Protonierung, wie bei Amino-azinen üblich, an den Ring-N-Atomen erfolgt¹²⁸. Die exocyclischen Stickstoffatome, die Ring-N- und Brückenkopf-C-Atome sind nach PPP-Rechnungen⁸⁹ die Zentren höchster π -Elektronendichte (vgl. Formel **84**).

Da **72** nur in kleinen Mengen zur Verfügung stand, wurde **70** mit zwei Äquivalenten Tetrafluorborsäureetherat in Methylenchlorid umgesetzt. Augenblicklich fällt das gelbe N-H-Salz **85** aus. **85** lagert sich im Festkörper in der Nähe seines Schmelzpunktes in das farblose C-H-Salz **86** um (spektroskopische Daten von **85** und **86** s. Tab. 24). Die Tautomerie wird auch beobachtet, wenn man eine Lösung von **85** in Acetonitril mehrere Tage lang bei Raumtemperatur stehen läßt.

Tabelle 24: Spektroskopische Daten von **85** und **86**

Verb.	¹ H-NMR (CD ₃ CN) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/Vis (CH ₃ CN) λ _{max} [nm] (log ε)	¹³ C-NMR (CD ₃ CN) δ [ppm]
85	3.38 m _C , 16H , N-CH ₂ 3.63 m _C , 16H , O-CH ₂	1623 1084	292 (4.41) 355 (3.84) 451 (3.60) 478 (3.72)	51.95 N-CH ₂ 66.82 O-CH ₂ 96.34 C-3a 149.08 C-1,3
86	3.27-3.95 m, 28H, Morphin 4.10-4.50 m, 4H, Morphin 5.42 s, C-H	1587 1084	292 (4.65)	50.83 t, N-CH ₂ 51.79 t, N-CH ₂ 56.22 d, C-3a 66.51 t, O-CH ₂ 66.67 t, O-CH ₂ 174.13 s, C-1,3

Während **86** aus Acetonitril umkristallisiert werden kann, ist dies bei **85** aufgrund der Tautomerie in Lösung nicht möglich. Im ¹³C-NMR-Spektrum von **85** treten auch die Signale von **86** auf, allerdings mit geringer Intensität (sie wurden in Tabelle 24 nicht berücksichtigt). Es könnte ferner sein, daß die Absorptionsbande bei 292 nm im Elektronenspektrum von **85** dem C-H-Salz **86** zuzuschreiben ist.

Die Struktur von **85** und **86** wird durch die ¹³C-NMR-Spektren eindeutig belegt. Die Signallagen der Ring-C-Atome in **86** bzw. **85** stimmen mit denen von (Aza)Vinamidiniumsalzen¹²⁹ gut überein. Im Azacyanin **86** trägt C-1,3 erwartungsgemäß eine größere positive Partialladung als im diaminosubstituierten Cyanin **85**. Im Spektrum

von 86 beobachtet man daher für C-1,3 eine Tieffeldverschiebung von 25 ppm. Ferner zeigt der Morpholinrest vier Signale. Die Bindung zwischen C-1 und der Aminogruppe besitzt demnach Doppelbindungscharakter.

Das Elektronenspektrum von **85** ist charakteristisch für ein gekoppeltes Trimethincyanin, das von **86** für ein 2-Azacyanin. Die Spektren beider Chromophore wurden in Kapitel 1.4.1 ausführlich besprochen.

Eine Protonierung des Aminstickstoffs kann bei **72** ausgeschlossen werden. In diesem Fall würde man aufgrund der Erniedrigung der Molekülsymmetrie mehr Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum erwarten. Die Bildung einer intramolekularen H-Brücke scheint auch für das Pyrrolpyrrol **70** nicht günstig zu sein (vgl. die Ergebnisse von Lechner¹²⁷).

Die Regioselektivität der Protonierung wird bei Aminopyridinen¹²⁸ durch die Stabilität der gebildeten Kationen bestimmt. Dies ist offensichtlich auch beim Pyrrolopyrrol **70** der Fall. **85** und **86** setzen sich aus jeweils zwei (Aza)Vinamidiniumeinheiten zusammen, in denen die positive Ladung über mehrere Zentren delokalisiert ist. Im Falle einer Protonierung des Morpholin-N-Atoms wäre eine derartige Mesomeriestabilisierung nicht möglich.

Die Monoprotonierung (Alkylierung) der Pyrrolopyrrole sollte zu donor-akzeptorsubstituierten Pyrrolen des Typs **87** führen. Hinweise für die Existenz einer solchen Spezies wurden aus dem Cyclovoltammogramm von **85** erhalten (s. Abbildung 13). Nach zwei irreversiblen Reduktionsschritten bei -0.43 und -1.05 V, tritt ein reversibler Reduktionsschritt bei -1.73 V auf, der der Reduktion von **70** zum Radikalanion zugeordnet wurde. Die erste

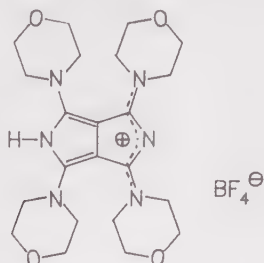
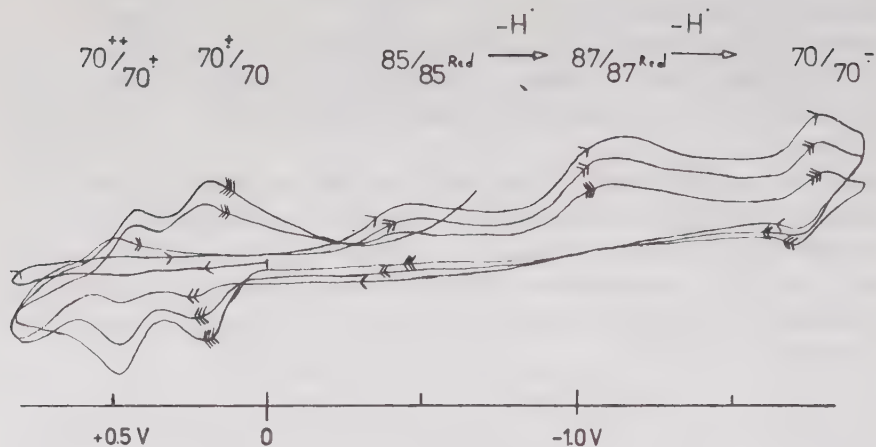


Abbildung 13: Mehrcyclisches CV von 85



Reduktion bei -0.43 V könnte nach Abspaltung eines Wasserstoffradikals das monoprotониerte 87 ergeben. Die reversiblen Signale bei $+0.22$ und $+0.48$ V, die der Oxidation von 70 zum Radikalkation 78 bzw. Dikation 77 entsprechen, werden erst nach mehreren Durchläufen (in Richtung Kathode bis -1.20 V) beobachtet. Es wurden bisher keine Versuche unternommen, die in Abbildung 13 formulierten Zerfallsprodukte auch chemisch nachzuweisen.

Die hohe Basizität von Amidinen wie 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-7-en (DBU) und Guanidinen wie Tetramethylguanidin ist seit langem bekannt¹³⁰. Erst kürzlich berichtete Heuschmann¹³¹ von der großen Basenstärke cyclischer Ketenaminale, Schwesinger¹³² von der cyclischer Vinamidine. Die diaminosubstituierten Pyrrolopyrrole enthalten Vinamidinteilstrukturen und könnten ebenfalls starke Basen darstellen.

Die pK_a -Werte wurden durch potentiometrische Titration in Ethanol/Wasser-Gemischen bestimmt¹³³ (s. Tab. 25). Die Auswertung der Titrationskurven erfolgte nach der von Albert¹³⁴ beschriebenen Methode. Korrekturen mit Hilfe des Aktivitätskoeffizienten wurden allerdings nicht unternommen.

Wie erwartet steigt mit zunehmender Donorstärke des Substituenten in 1,3,5,7-Stellung auch die Basenstärke der Pyrrolopyrrole an. Die Tetraaminoverbindung **72** weist ungefähr die gleiche Basizität wie der Protonenschwamm **81** auf. Die Basenstärke der obenerwähnten

Tabelle 25: Durch Titration mit 0.01 n HCl (0.01 n NaOH) ermittelte pK_a -Werte [Literaturwerte]

Verbindung	H ₂ O	50% EtOH	80% EtOH
Anilin ¹³⁵	4.82 [4.64]	4.50 [3.92]	
N-Methylanilin ¹³⁵	5.05 [4.84]	4.50 [3.90]	
N,N-Dimethylanilin ¹³⁵	[5.01]	[3.81]	
83 ¹²⁷		[3.92]	[3.44]
81 ¹²³	[12.34]	10.40	9.83
27		6.82	
72		10.35 6.40	
70		8.63	8.55
75			10.05
74a			6.90
35	6.86	6.90	7.20
85	8.78 3.78	8.65 4.28	8.86 5.80
86	8.45	8.70 7.60	9.35 7.10

Amidin- und Guanidinderivate wird jedoch nicht ganz erreicht. Die Tetramorpholinoverbindung **70** hat einen deutlich niedrigeren pK_a -Wert als **72**. Eine ähnliche Beobachtung wird beim Übergang vom Anilin ($pK_a = 4.65$)¹³⁵ zum N-Phenylmorpholin ($pK_a = 3.7$)¹³⁶ gemacht.

Auf den ersten Blick erstaunlich ist die im Vergleich zu **72** um fast vier Zehnerpotenzen kleinere Basizität von **27**. Sie kann jedoch mit der kleineren Ladungsdichte am Ring-N-Atom aufgrund der polaren Grenzstruktur **27a** einfach erklärt werden.

1.4.6 ¹³C-NMR-Spektren

Die ¹³C-Signale der Tetraaminopentalene **70** und **72** lassen sich einfach zuordnen (s. Tab. 27). Bei den übrigen Diazapentalenen ist die Zuordnung für die C-1- und C-3-Signale nicht eindeutig. Mit Hilfe von Inkrementberechnungen¹³⁷ lassen sich Signallagen häufig recht gut abschätzen. Als Bezugssystem für eine solche Abschätzung bietet sich die Dimethylaminoverbindung **72** an. Die chemischen Verschiebungen für C-1 und C-3 ($\delta_{C-1,3}$) wurden nach

$$\delta_{C-1,3} = 136.25 + I_{ipso} + 2(I_{meta}),$$

die für C-2 nach

$$\delta_{C-2} = 135.91 + 2(I_{ortho}) + 2(I_{meta})$$

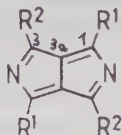
berechnet, die dafür benötigten Inkremente sind in Tabelle 26 zusammengefaßt.

Tabelle 26: Inkremente für monosubstituierte Benzolderivate¹³⁷

	I_{ipso}	I_{meta}	I_{ortho}
NMe ₂	22.5	0.7	-15.4
OMe	31.0	0.9	-14.4
SMe	10.0	0.2	-1.9
Cl	6.4	1.4	0.4
Ph	13.1	0.4	-1.1
OSiR ₃	26.8	0.9	-8.4

Nur bei **62** und **65** stimmen die für C-1 und C-3 berechneten Werte mit den gemessenen Verschiebungen einigermaßen überein. Die Signallagen am C-3a werden dagegen für alle berechneten Beispiele gut wiedergegeben (vgl. Lit.¹³⁸). Im Tritert-butylpentalen **14** zeigen die Brückenkopfatom (C-3a und C-6a) ein Signal bei 145 ppm. Demgegenüber sind die entsprechenden Signale der

Tabelle 27: ^{13}C -NMR-Daten der Diazapentalene (C_6D_6) δ [ppm]
69, 43, 52a-c, 51b in CDCl_3
 * = Zuordnung nicht gesichert



Verb	R ¹	R ²	C-1	C-3a	C-3	NCH ₃	sonstige
72	NMe ₂	NMe ₂	160.15	106.51	160.51	41.04	
70	Morph.	Morph.	158.84	106.25	158.84		66.73; 49.55
62 ber.	NMe ₂	OEt	156.35 160.3	99.01 107.9	163.08 168.8	38.89	64.21; 15.05
74a ber.	NMe ₂	SMe	157.78* 159.7	119.40 119.5	157.65* 147.2	39.89	14.72
65 ber.	NMe ₂	Cl	157.20 160.9	116.37 123.0	148.75 144.8	40.10	
69 ber.	NMe ₂	Ph	161.45* 159.8	118.07 120.5	159.17* 150.5	42.22	134.85; 129.96 129.51; 127.62
43 ber.	Ph	OSiR ₃	163.05* 150.5	121.10 127.7	168.14* 164.2	133.58; 131.37; 129.67 128.22; 25.78; 18.06 -3.93	
52a ber.	Ph	SEt	161.47* 149.9	134.88* 133.5	168.74* 146.9	133.15; 131.58; 129.88 128.36; 26.84; 14.90	
52b	Aryl	SEt	159.62*	135.36*	169.44*	SCH ₂ CH ₃ 26.96 14.93	
52c	Aryl	SEt	159.56*	126.24*	167.16*	SCH ₂ CH ₃ 26.71 14.90	
61			149.48	92.41	160.17	42.10	29.29
51ab			151.21	126.01	177.04	131.37; 128.84; 128.73 127.21; 39.10; 14.37	

donorsubstituierten Diazapentalene deutlich hochfeld verschoben, was aufgrund der höheren Ladungsdichte an diesen Zentren auch erwartet wird.

Die ^{13}C -NMR-Signale für die Phenylkohlenstoffe in den Verbindungen **69**, **43** und **52a** lassen sich einfach zuordnen, wenn Dimethylbenzamid als Modellverbindung benutzt wird¹³⁹. Entsprechend kann für **52b** 3-Cyanobenzamid und für **52c** 4-Methoxybenzamid¹³⁹ genommen werden.

1.4.7 Röntgenstrukturanalyse von **72**

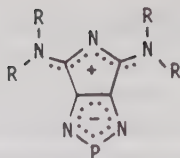
Das Tetraaminopentalen **72** kristallisiert aus n-Hexan in orangen Quadern, die von H. Nöth^{85,193} einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden.

Die Substanz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c [$a = 19.595(5)$, $b = 10.059(5)$, $c = 8.392(4)$ Å, $\beta = 106.54(3)^\circ$; $Z = 4$, $d_r = 1.133\text{g/cm}^3$]. Intensitätsmessungen (Syntex-R3-Diffraktometer, Mo-K_α -Strahlung) ergaben 1300 unabhängige Reflexe, von denen 983 mit $(I) \geq 2.5 \sigma(I)$ als beobachtet eingestuft wurden. Die Strukturlösung erfolgte nach der direkten Methode (SHELXTL), die Verfeinerung konvergierte bei $R = 0.064$ ¹⁹³.

Die Struktur von **72** ist vor allem wegen der sterischen Wechselwirkung der peri-ständigen Dimethylaminogruppen im Vergleich zum Protonenschwamm **81** und der Frage des Bindungszustands im donor-akzeptorsubstituierten Pentalen **20** (s. Einleitung) interessant.

1.4.7.1 peri-Effekte

In Kapitel 1.4.5 wurde bereits erwähnt, daß Diamino-thienothiophen **83** und Tetraamino-pyrrolopyrrol **70** keine intramolekularen $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Brücken bilden. Als Grund wurde der im Vergleich zum Protonenschwamm **81** größere N-N-Abstand angeführt. Die Röntgenstrukturdaten von **72** bestätigen diese Annahme (vgl. Abb. 14). Der N-N-Abstand in **72** ist mit 375.5 pm signifikant größer als in **81** (279 pm)¹²⁴ und Diamino-fluoren **82** (231 pm geschätzt für das planare Molekül)¹²⁵. Die Wechselwirkung der peri-ständigen



kürzlich synthetisierte Phosphapentalen **88** durch dipolare Grenzstrukturen charakterisiert.

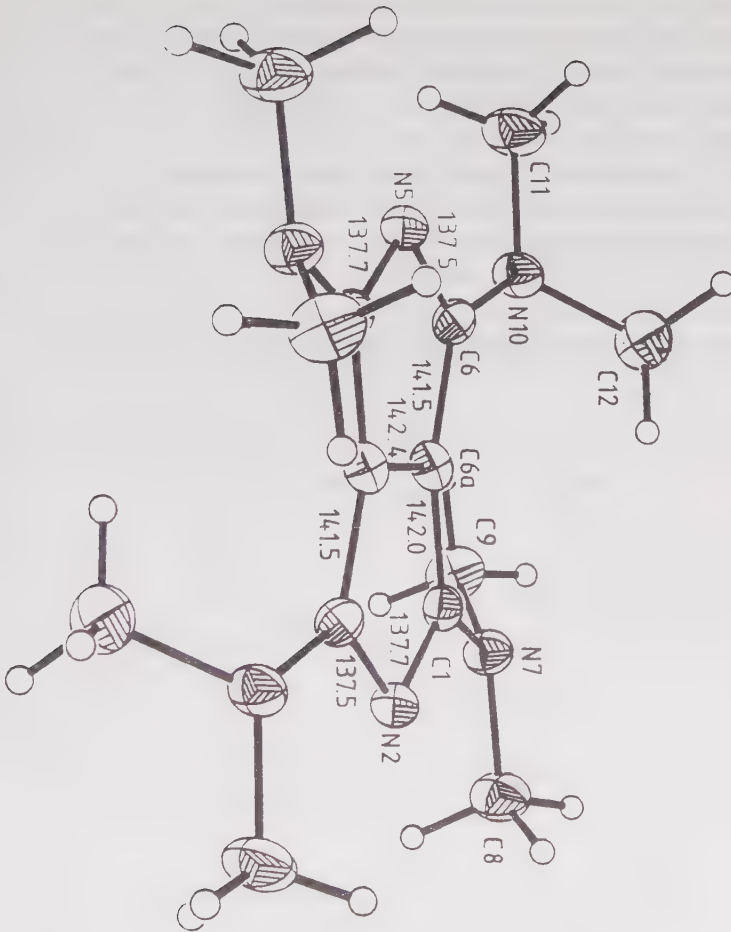
Wie in der Einleitung erwähnt, sagen Berechnungen von Nakajima⁵³ für das donor-akzeptorsubstituierte Pentalen **20** ein delokalisiertes π -System voraus. Die nach Binsch¹¹ berechneten Doppelbindungslokalisierungsparameter " $\lambda_{\max}$ " (s. Tab. 28)⁸⁵ führen zur gleichen Aussage: das π -System von **1** sollte lokalisiert ($\lambda_{\max} = 2.36$), das von **20** bzw. **72** delokalisiert ($\lambda_{\max} = 0.97$) sein.

Zur experimentellen Überprüfung bieten sich, wie oben erwähnt, ¹³C-NMR-, Photoelektronenspektroskopie und vor allem die Röntgenstrukturanalyse an. Im ¹³C-NMR-Spektrum von **72** werden für die Ring-C-Atome nur zwei Signale erhalten (s. Kap. 1.4.6). Dies kann mit einer delokalisierten Struktur mit D_{2h}-Symmetrie oder einer sehr raschen Valenzisomerie zweier lokalisierter Strukturen mit C_{2h}-Symmetrie in Einklang gebracht werden (vgl. Einl. Abb. 3).

Die Röntgenstrukturanalyse weist **72** als planares Ringsystem mit D_{2h}-Symmetrie aus. Die weitgehende Gleichheit der Bindungslängen für C1-C6a und C6-C6a bzw. C1-N2 und N2-C3 ist in Abbildung 15 dargestellt. Nimmt man den Bindungsausgleich^{143a} bzw. die Tatsache, daß eine Verbindung weder starke Bindungsfixierung 1. Ordnung noch starke Bindungsfixierung 2. Ordnung zeigt^{11,143b}, als Aromatizitätskriterium, so ist **72** als die erste aromatische Verbindung mit Pentalengerüst zu betrachten.

72 kann damit in Analogie zum "push-pull"-Cyclobutadien **10**³⁵ gesehen werden. Auch dort bewirkt die Donor/Akzeptor-Substitution einen drastischen Stabilitätsgewinn des (4n) π -Systems, mit der rautenförmigen Struktur eines delokalisierten π -Systems⁵⁰.

Abbildung 15: ORTEP-Darstellung von **72**

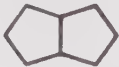
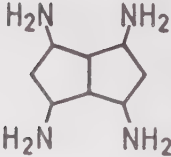
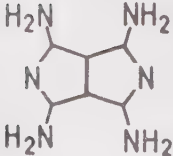


Zu erwähnen sind in diesem Zusammenhang die Arbeiten von Ermer¹⁴⁴, die den Wert räumlich und zeitlich gemittelter Atompositionen und daraus abgeleiteter Bindungslängen für die Diskussion der Bindungsdelokalisierung (und der damit verknüpften Aromatizitätsproblematik) grundsätzlich in Frage stellen. Mit Hilfe von Tieftemperatur-Strukturanalysen und einer genauen Analyse der anisotropen Auslenkungsparameter können nach Dunitz et al.¹⁴⁵ solche Bedenken teilweise ausgeräumt werden.

Im Fall von **72** wird das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse, wie bereits erwähnt, durch theoretische Rechnungen^{53,85} gestützt (z.B. $\lambda_{\max}$ -Werte). Die Annahme eines delokalisierten π -Systems in **72** ist somit begründet.

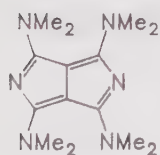
Pentalen (**1**) stabilisiert sich durch Bindungsfixierung 2. Ordnung im Sinne einer Valenzisomerie zweier Grenzstrukturen mit C_{2h} -Symmetrie. Beim Pyrrolopyrrol **72** ist die Frage, inwieweit die

Tabelle 28: Doppelbindungslokalisierungsparameter " $\lambda_{\max}$ "⁸⁵

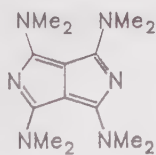
	neutral	+•	++
	2.357	1.358	1.312
	1.153	6.517	12.393
	1.677	1.505	2.539
	0.967	1.094	1.614

cyclische Konjugation durch die starke Beteiligung der polaren Grenzstrukturen **72a** oder **72b** unterbrochen wird (vgl. Kapitel 1.4.1). Für eine Beteiligung der dipolaren Strukturen **72a** oder **72b** am Grundzustand spricht der eingangs erwähnte kurze C-N-Abstand der semicyclischen C-N-Bindung. Er ist mit durchschnittlich 137 pm dennoch deutlich länger als der entsprechende im Cyclobutadien **10** (133 pm)⁵⁰. Mit Grenzstruktur **72a** strukturverwandt ist das 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)allylkation¹⁸⁰ (s. Abb. 16a). Die für das Kation mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse¹⁸¹ ermittelten Bindungslängen stimmen mit denen für **72** gefundenen Ergebnissen sehr gut überein. Zu berücksichtigen ist jedoch, daß das Allylkation stark verdrillt ist und die Konjugation des π -Systems dadurch beeinträchtigt wird. Das ¹³C-NMR-Spektrum^{129a} der Verbindung zeigt für C-2 ein stark hochfeldverschobenes Signal (72.4 ppm), was für eine hohe Ladungsdichte an diesem Zentrum spricht. Wie in Kapitel 1.4.6 beschrieben, erscheinen die Brückenkopf-C-Atome von **72** im ¹³C-NMR-Spektrum bei tieferem Feld (106.51 ppm). Grenzstruktur **72b** spielt daher sicher keine große Rolle.

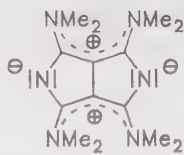
Die Struktur des Tetraaminopentalens wird offensichtlich am besten mit Formel **72e** beschrieben, im Sinne einer Mesomerie zwischen den vier möglichen Grenzstrukturen **72a-d**.



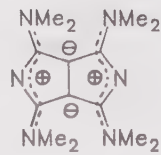
72c



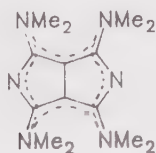
72d



72a



72b



72e

Die von H.-U. Wagner⁸⁹ nach der MNDO-Methode berechneten Bindungslängen stimmen mit denen aus der Röntgenstrukturanalyse ermittelten Daten sehr gut überein (s. Abb. 16). Lediglich für die zentrale Bindung (C3a-C6a) wird in der Rechnung ein zu großer Abstand gefunden (148 pm). Nach Gleiter¹⁴¹ sagt die MINDO/3-Methode auch für 1 einen relativ langen Abstand für die zentrale Bindung voraus (155 pm).

Abbildung 16: Berechnete⁸⁹ Bindungslängen, -ordnungen und Wiberg-Indizes für Tetraamino-2,5-diazapentalen

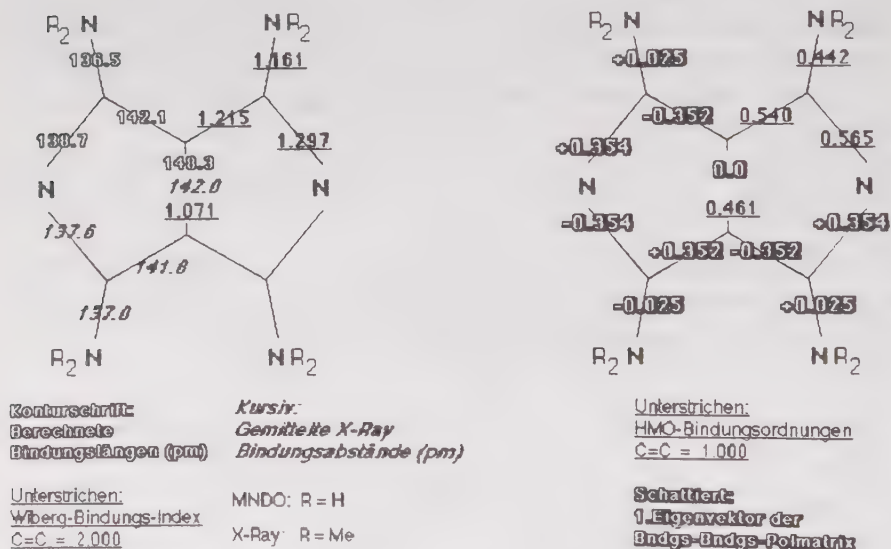
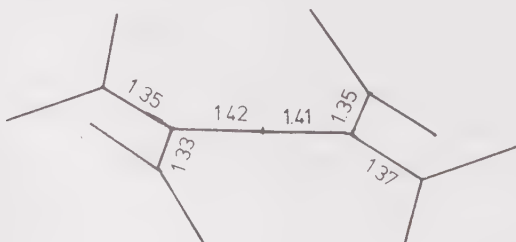


Abbildung 16a: Gemessene Bindungslängen¹⁸¹ von 1,1,3,3-Tetrakis-(dimethylamino)allylkation



Interessant sind schließlich die von H.-U. Wagner⁸⁹ für das Radikalkation und Dikation von **72** gefundenen Ergebnisse. Danach sollte in der Reihe Neutralkörper, Radikalkation und Dikation der Trend zur Bindungsfixierung zunehmen. Dies machen einerseits die in Tabelle 28 aufgeführten $\lambda_{\max}$ -Werte deutlich. Andererseits nimmt der Doppelbindungscharakter der C3a-C6a-Bindung, wie in Abbildung 17 anhand der Wiberg-Bindungsindizes¹⁴⁶ abzulesen, in der gleichen Reihenfolge zu. Beim Dikation **72**⁺⁺ entspricht er mit 1.852 fast einer Doppelbindung. Das Dikation stabilisiert sich gemäß den Strukturen **72a**⁺⁺ bzw. **72b**⁺⁺ (vgl. Struktur von **77** in Kap. 1.4.4).

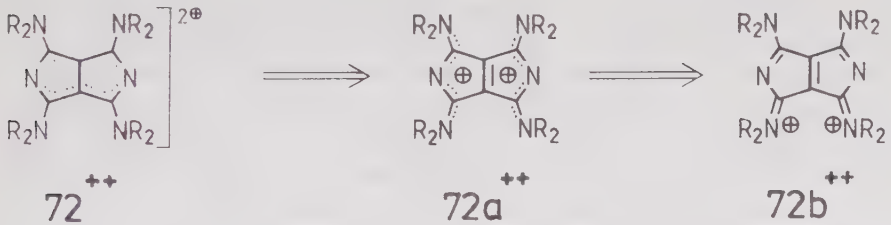
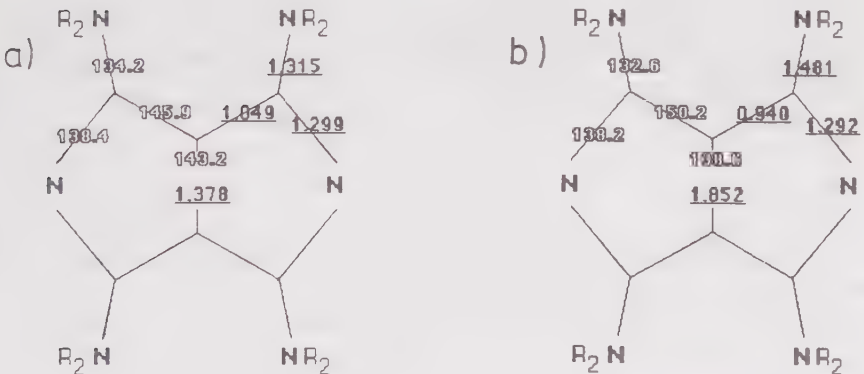


Abbildung 17: Berechnete⁸⁹ Bindungslängen und Wiberg-Indizes für
a) das Radikalkation und b) das Dikation von
Tetraaminodiazapentalen



Unterstrichen:
Wiberg-Bindungs-Index
C=C = 2.000

Konturschrift:
Berechnete
Bindungslängen (pm)

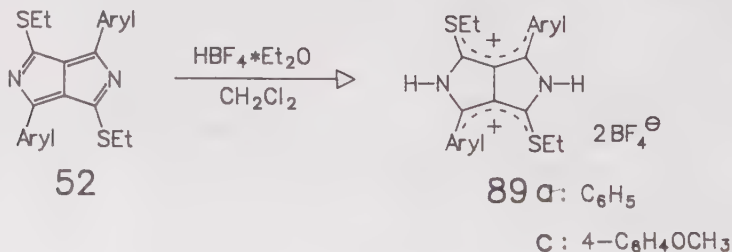
1.5 Reaktionen von Diazapentalenen

Das Redoxverhalten der Diazapentalene wurde in den Kapiteln 1.4.3 und 1.4.4 ausführlich besprochen.

Das Reaktionsverhalten gegenüber Elektrophilen und Nukleophilen ist bisher nur an wenigen Beispielen geprüft.

1.5.1 Reaktionen mit Elektrophilen

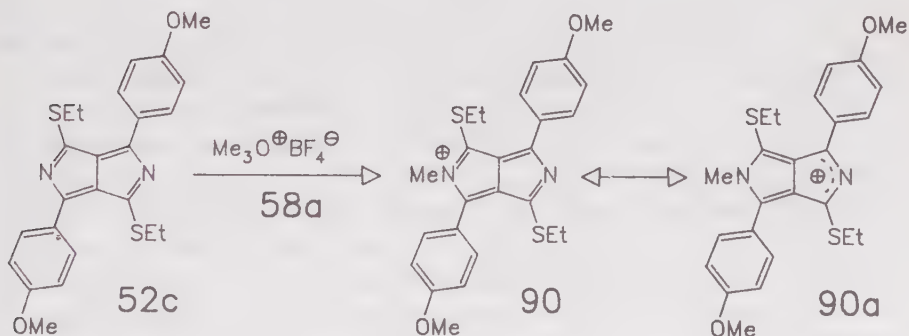
In Kapitel 1.4.5 wurde die Basizität der tetradonorsubstituierten Pyrrolopyrrole diskutiert. Durch Umsetzung mit Säuren erhält man, wie am Beispiel von **70** gezeigt, die zweifach Ring-N-protonierte Verbindung **85**, die leicht in das CH-tautomere Salz **86** umlagert. Auch die arylsubstituierten Pyrrolopyrrole **52a** und **52c** lassen sich mit Tetrafluorborsäureetherat protonieren. Die entstandenen Produkte **89a,c** sind weniger stabil als **85** oder **86** und zersetzen sich beim Erhitzen in Lösung unter Mercaptanentwicklung (spektroskopische Daten s. Tab. 29). **52b** ist noch empfindlicher gegenüber Säuren.



Der Versuch der Alkylierung mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat **58a** wurde bisher nur bei **52c** unternommen. Es resultiert bei dieser Umsetzung ein monoalkyliertes Produkt, dem die Struktur **90** zugeordnet wurde (spektroskopische Daten s. Tab. 29). Das längstwellige Absorptionsmaximum ist gegenüber dem des Ausgangsprodukts um 80 nm bathochrom verschoben. Der Hochfeldshift der Alkylthiopronen im ^1H -NMR-Spektrum ist nur mit einer Ring-N-Alkylierung vereinbar. **90** kann als donor-akzeptorsubstituiertes Pyrrol im Sinne von Strukturformel **90a** aufgefaßt werden.

Tabelle 29: Spektroskopische Daten von 89 und 90

Verb	$^1\text{H-NMR}$ (CF_3COOH) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis (CF_3COOH) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
89a	1.67 t, $J=7.5\text{Hz}$, 6H, SCH_2CH_3 3.89 q, $J=7.5\text{Hz}$, 4H, SCH_2CH_3 7.67-8.05 m, 10H, Ar-H	3220 1616 1084	275 (4.71) 285 (4.43) 418 (4.43) 572 (4.71)
89c	1.68 t, $J=7.5\text{Hz}$, 6H, SCH_2CH_3 3.83 q, $J=7.5\text{Hz}$, 4H, SCH_2CH_3 4.11 s, 6H, OCH_3 7.33 AA'BB' (δ_A), 4H, Ar-H 8.11 AA'BB' (δ_B), 4H, Ar-H $J_{AB}=9\text{Hz}$		262 (sh) 302 (4.41) 445 (4.45) 644 (4.81)
90	1.07 t, $J=7.5\text{Hz}$, 3H, SCH_2CH_3 1.18-1.62 m, 3H, SCH_2CH_3 2.65 q, $J=7.5\text{Hz}$, 2H, SCH_2CH_3 2.81-3.06 m, 2H, SCH_2CH_3 3.57-4.02 m, 9H, OCH_3 , NCH_3 6.83-8.21 m, 8H, Ar-H	1596 1084	267 (4.37) 360 (3.84) 424 (3.78) 521 (3.35) 624 (3.98) (CHCl_3)

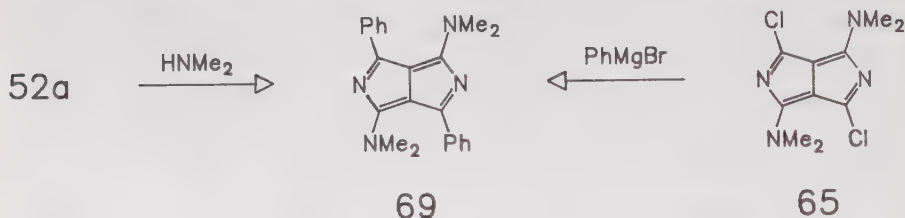


1.5.2 Reaktionen mit Nukleophilen

Als Thioimidsäureester¹⁴⁷ sollten die Diazapentalene 52 und 74 nukleophil substituierbar sein. Bisher wurden Amine und Malononitril bzw. dessen Natriumsalz als Nukleophile eingesetzt.

Die Umsetzung von Imidsäureestern mit Aminen ist ein gängiges Verfahren zur Herstellung von Amidinen¹⁴⁸. Wie in Kapitel 1.3 beschrieben, kann der Alkylthioester in **74a** durch den Dimethylaminoester ersetzt werden. Man gelangt auf diese Weise zu den Tri- und Tetraaminopentalenen **75** und **72**.

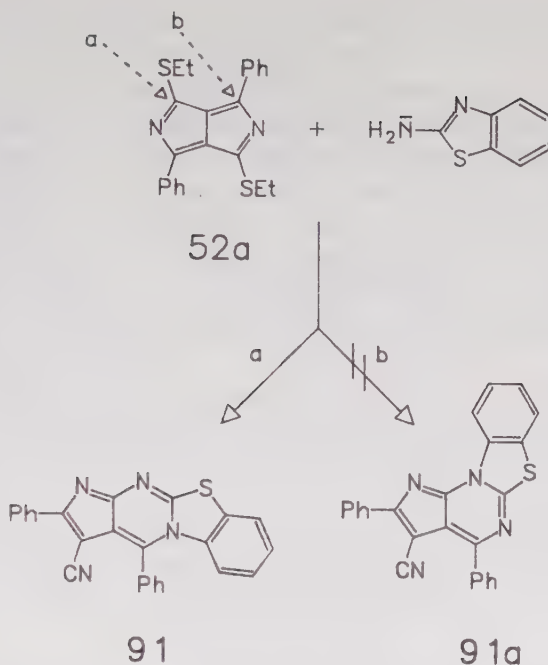
Im Vergleich zum elektronenreichen **74** sollte **52** gegenüber Nukleophilen reaktiver sein. Tatsächlich reagiert **52a** schon bei Raumtemperatur mit Aminen. Durch Umsetzung mit Dimethylamin im Autoklaven sollte das Diaminopentalen **69** entstehen, das auch auf anderem Weg leicht zugänglich ist (vgl. Kap. 1.3). Die beiden Komponenten wurden 20 Minuten lang auf ungefähr 150° erhitzt. Nach Abdampfen des überschüssigen Amins erhält man ein braunes Reaktionsprodukt, das nach Analyse des Dünnschichtchromatogramms



nur Spuren von **69** enthält. Bei weiteren Versuchen sollten daher mildere Reaktionsbedingungen eingehalten werden. Andernfalls besteht, wie im folgenden an einigen Beispielen erläutert, die Gefahr der Ringöffnung.

Setzt man **52a** in der Schmelze mit 2-Aminobenzothiazol um¹⁴⁹, so erhält man die leuchtend gelbe, in Lösung gelb fluoreszierende Verbindung **91** (spektroskopische Daten s. Tab. 30). Die Zusammensetzung der Verbindung wird durch die Elementaranalyse und das Massenspektrum (der Molpeak ist gleichzeitig der Basispeak) eindeutig belegt. Zwischen den in Schema 2 abgebildeten Isomeren **91** und **91a** kann anhand der vorliegenden spektroskopischen Daten nicht entschieden werden. Jedoch erscheint der Primärangriff der Aminogruppe am Thioimidester-C und damit die Bildung von **91** als wahrscheinlicher (Weg a).

Um die Reaktivität der Pyrrolopyrrole gegenüber Carbanionen zu testen, wurde **52a** mit Natriummalononitril umgesetzt. Abhängig von den Reaktionsbedingungen werden verschiedene Produkte isoliert.



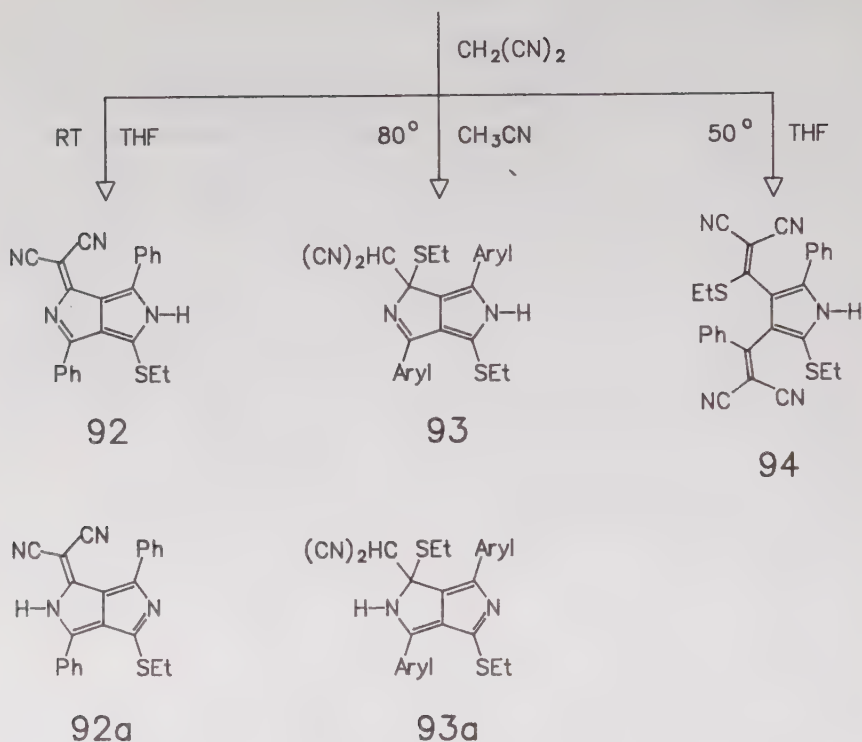
Schema 2: Reaktion von **52a** mit Aminobenzothiazol

Durch Umsetzung bei Raumtemperatur erhält man das gelbe Monosubstitutionsprodukt **92** (spektroskopische Daten s. Tab. 30). Zu diskutieren ist auch die isomere Verbindung **92a** mit einem Azafulvenperimeter. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Signale für die Ethylthiogruppe im Vergleich zu denen von **52a** hochfeldverschoben, was eher mit Struktur **92** vereinbar ist.

Erhitzen von **52a** mit Malononitril in Acetonitril führt lediglich zum orangenen Addukt **93** (spektroskopische Daten s. Tab. 30). Auch in diesem Fall ist die Bildung des Isomeren **93a** nicht auszuschließen. Erhitzt man **52a** mit Natriummalononitril auf ca. 50°C , so findet eine partielle Ringöffnung statt, und man gelangt zum Pyrrolderivat **94** (spektroskopische Daten s. Tab. 30).

Das tetradonorsubstituierte Pyrrolopyrrol **74a** zeigt gegenüber Nukleophilen erwartungsgemäß eine geringere Reaktivität.

52a



Imidchloride¹⁵⁰ sind in der Regel reaktiver als Thioimidsäure-ester. Es wurde daher die Dichlorverbindung **65** mit Natrium-malononitril umgesetzt. Doch auch hier reagieren die Komponenten selbst beim Erhitzen auf 80° nur langsam. Das Monosubstitutionsprodukt **95** wurde alkylierend aufgearbeitet. Im Dünnschichtchromatogramm des Rohprodukts werden zwei gelbe und zwei rote Flecken beobachtet. Durch Säulenchromatographie (SiO₂/Essigester) ließen sich die beiden gelben Verbindungen **96** und **97** voneinander trennen. Sie entstehen in einem Verhältnis von ungefähr 2:1 (spektroskopische Daten s. Tab. 30). Die IR- und die Elektronenspektren der beiden Verbindungen unterscheiden sich jeweils nur wenig voneinander. In den ¹H-NMR-Spektren von **96** und **97** zeigt eine Dimethylaminogruppe (I) nur ein Signal, die andere Dimethylaminogruppe (II) gibt Anlaß zu zwei Signalen. Letztere ist vermutlich peri-ständig zur Dicyanomethylengruppe (gehinderte Rotation). Im

Spektrum von **96** ist das Signal für die Dimethylaminogruppe (I) deutlich hochfeldverschoben ($\delta = 2.85$ ppm). Dies ist eher mit einer Struktur mit Azafulvenperimeter vereinbar.

Die getroffene Zuordnung wird durch die Cyclovoltammogramme und Massenspektren von **96** und **97** gestützt. Formuliert man für **96** die dipolare Grenzstruktur **96a**, so wird verständlich, daß die Oxidation dieses "Pyrrolanions" leichter erfolgt als diejenige des "Pyrrols" **97**. Auch der zweite Oxidationsschritt zum Dikation läßt sich somit erklären. Man kann **96** auch als 1,4-Diaminobutadien auffassen, das bekanntlich zu einem Dikation¹⁰⁴ oxidiert werden kann.

Auch das Massenspektrum von **96** gibt einen Hinweis auf die Existenz eines Dikations. Das Signal bei $m/e = 151$ kann dem doppelt-geladenen Molekülion M^{++} zugeordnet werden. Der Basispeak ($m/e = 50$) im Spektrum von **97** entspricht dem Fragmention CH_3Cl^+ und zeigt die erwartete Isotopenverteilung. Durch Abspaltung dieses Fragmentions von M^+ entsteht ein Neutralteilchen, das durch mehrere polare Grenzstrukturen stabilisiert ist.

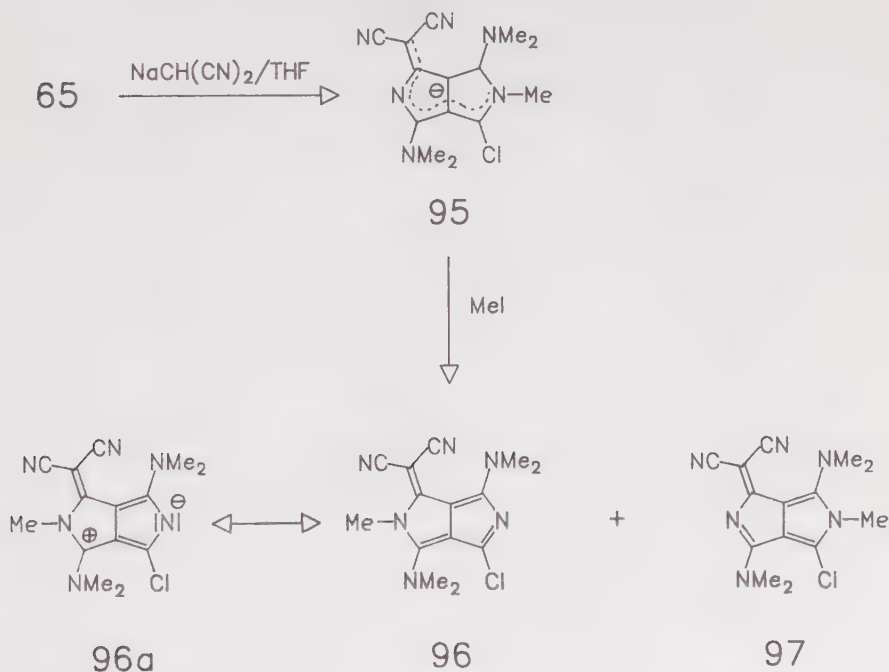


Tabelle 30: Spektroskopische Daten von 91-94, 96 und 97

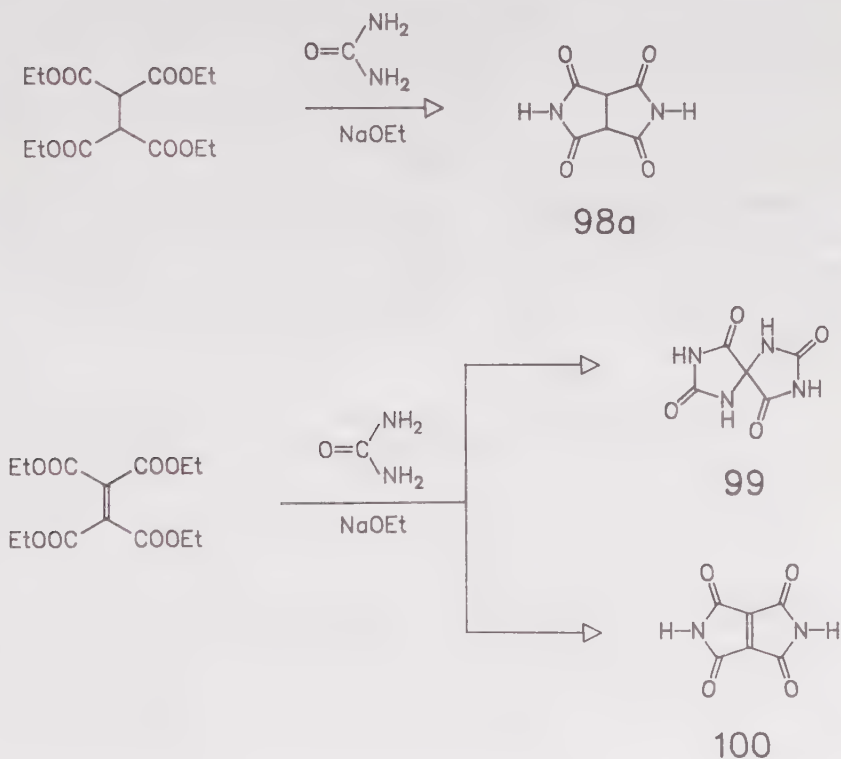
Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	IR (KBr) $\sqrt{[\text{cm}^{-1}]}$	UV/Vis (CHCl_3) λ_{max} [nm] (log ϵ)
91	7.55-7.75 m, 6H 7.78-8.27 m, 7H 8.76-8.92 m, 1H (CF_3COOH)	2206 1561 1532	253 (4.53) 279 (4.55) 310 (sh) 380 (4.53)
92	1.17 t, $J=7.5\text{Hz}$, 3H, SCH_2CH_3 2.75 q, $J=7.5\text{Hz}$, 2H, SCH_2CH_3 7.25-7.70 m, 10H, Ar-H (CDCl_3)	3255 2225 1539	288 (4.37) 384 (4.04)
93	0.85 t, $J=7.5\text{Hz}$, 3H, SCH_2CH_3 1.17 t, $J=7.5\text{Hz}$, 3H, SCH_2CH_3 2.55 q, $J=7.5\text{Hz}$, 2H, SCH_2CH_3 2.92 q, $J=7.5\text{Hz}$, 2H, SCH_2CH_3 3.25 s, 1H, C-H 7.39-7.43 m, 10H, Ar.-H ($\text{D}_6\text{-DMSO}$)	3240 2211 1675 1642 1576 1559	274 (4.33) 320 (sh)
94	0.88 t, $J=7.5\text{Hz}$, 3H, SCH_2CH_3 1.25 t, $J=7.5\text{Hz}$, 3H, SCH_2CH_3 2.63 q, $J=7.5\text{Hz}$, 2H, SCH_2CH_3 3.00 q, $J=7.5\text{Hz}$, 2H, SCH_2CH_3 7.21-7.53 m, 10H, Ar.-H ($\text{D}_6\text{-DMSO}$)	3231 2221 2192 1570	262 277 (sh) 343
96	2.85 s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 3.30 s, 3H, NCH_3 3.41 s, 3H, NCH_3 3.55 s, 3H, NCH_3 (CD_3CN)	2207 1636 1532	320 (3.86) 408 (4.07) 427 (sh) (Benzol)
97	3.23 s, 3H, NCH_3 3.42 s, 9H, NCH_3 3.50 s, 3H, NCH_3 (CD_3CN)	2208 1646 1533	344 (4.21) 397 (4.18) 415 (sh) (Benzol)
MS (m/e)		CV [V] (CH_3CN) (CH_2Cl_2)	
96	302 (M^+ , 40%); 287 (M^+-CH_3 , 29%); 262 (13%); 151 (M^{++} , 8%); 88 (8%); 70 (5%); 61 (ClCN , 13%); 45 (74%); 44 (24%); 43 (100%) (160°C)		+1.40 (irr) +1.05 +1.08 -1.28 (irr) -1.42 (irr)
97	302 (M^+ , 5%); 287 (M^+-CH_3 , 5%); 254 (5%); 239 (3%); 69 (5%); 66 (4%); 58 (37%); 52 (35%); 50 (100%, CH_3Cl^+); 44 (71%) (240°C)		+1.27 +1.30 (irr) -1.35

1.6 Alternative Synthesewege zu Pyrrolo[3,4-c]pyrrolen

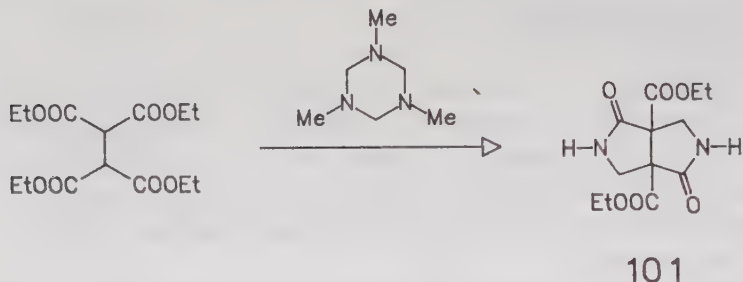
1.6.1 Literaturübersicht

1913 stellte Roeder¹⁵¹ mit dem Oktahydropyrrolo[3,4-c]pyrroltetron **98a** den ersten Vertreter dieser Substanzklasse vor. Ausgehend von Ethantetracarbonsäureester¹⁵² und Harnstoff in Natriumethanolat wird **98a** in nur einer Stufe erhalten. Später veröffentlichte Cyclisierungsversuche mit Hydrazin^{151b} oder Ammoniak^{151c} liefern schlechtere Ausbeuten.

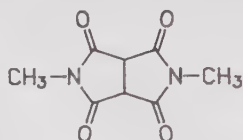
Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß die analoge Umsetzung mit Ethylentetracarbonsäureester zum Spirohydantoin **99** führt¹⁵³ und nicht, wie erwartet, zum ungesättigten Tetron **100**.



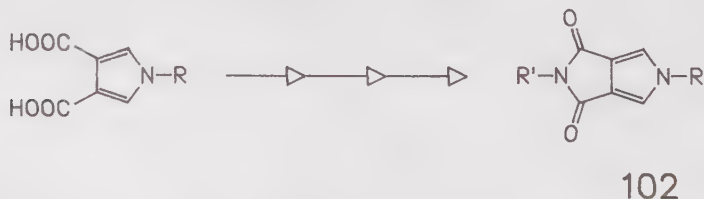
1983 wurde bei der Umsetzung von Ethantetracarbonsäureester mit 1,3,5-Trimethylhexahydro-*s*-triazin das Pyrrolopyrroldion **101**¹⁵⁴ isoliert.



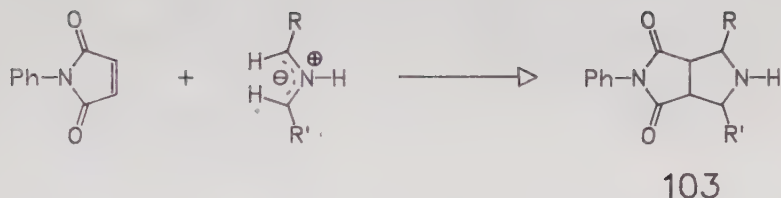
Durch Ozonolyse von Propellenimiden erhielt Ginsburg¹⁵⁵ die methylierte Verbindung **98b**.



Ausgehend von *N*-Alkylpyrrol-3,4-dicarbonsäure kann **102**¹⁵⁶ in drei Stufen synthetisiert werden. Mit Anilin erfolgt der Ringschluß zu **102** ($R' = \text{Phenyl}$) in einer Gesamtausbeute von 60%, mit Ammoniak werden schwankende Ausbeuten des Imids **102** ($R' = \text{H}$) erhalten.



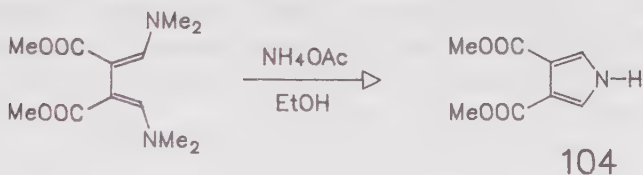
In den letzten Jahren sind mehrere Arbeiten von Grigg¹⁵⁷ bzw. Tsuge¹⁵⁸ erschienen, die die Synthese von Oktahydropyrrolopyrrolen **103** durch 1,3-dipolare Cycloaddition beschreiben. Als Dipole werden *N*-protonierte Azomethinyllide und als Dipolarophil *N*-Phenylmaleinimid eingesetzt.



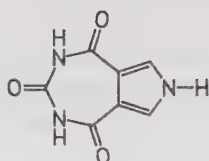
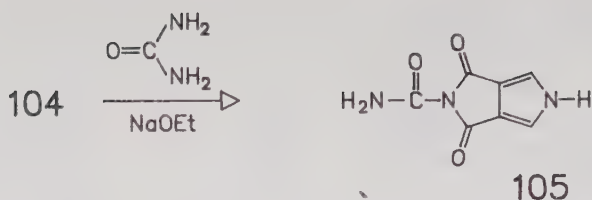
1.6.2 Eigene Syntheseversuche

Verbindungen des Typs **102** sollten ideale Ausgangsverbindungen für die Synthese 1,3-donorsubstituierter Diazapentalene darstellen. Voraussetzung hierfür ist jedoch, daß beide Reste R und R' Wasserstoff sind.

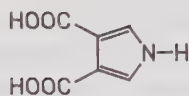
Eine einfache Synthese des 3,4-Methoxycarbonylpyrrols **104** ist von LeGoff¹⁵⁹ beschrieben worden. Das Umsetzungsprodukt¹⁶⁰ aus Bernsteinsäureester und Amidacetalen läßt sich mit Ammoniumacetat in Ethanol zu **104** cyclisieren.



Der zweite Ringschluß zum Pyrrolopyrrol **105** wurde mit Natriummethanolat in Ethanol durchgeführt. Als Produkt kommt auch die isomere Verbindung **106** in Frage (spektroskopische Daten s. Tab. 31). Im Massenspektrum tritt der Basispeak bei $m/e = 44$ auf. Ordnet man dieses Signal dem für primäre Amide typischen Fragmentation $[O=C=NH_2]^+$ zu, so ist der Struktur **105** der Vorzug zu geben. Versuche, **105** zu hydrolysieren, wurden bisher ausschließlich mit verdünnter Schwefelsäure durchgeführt. Unter diesen Bedingungen wird auch die Imidbindung gespalten und man erhält die Pyrrol-3,4-dicarbonsäure **107**¹⁶¹.

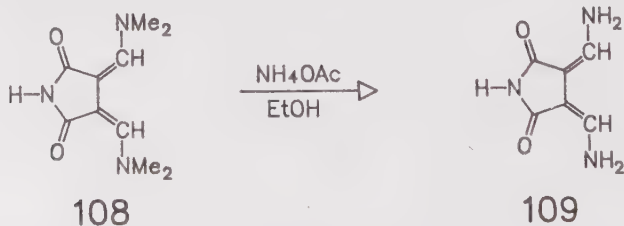


106

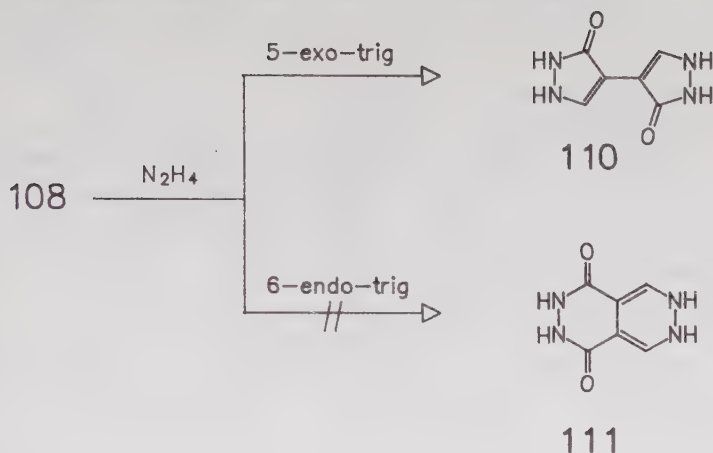


107

Analog der Synthese von **104**¹⁵⁹ wurde auf umgekehrtem Weg versucht **105** durch Cyclisierung von **108**¹⁶⁰ mit Ammoniumacetat in Ethanol herzustellen. Anstelle des gewünschten Ringschlusses erfolgt lediglich eine Substitution der beiden Dimethylaminoreste gegen Aminoreste und **109** wird in guten Ausbeuten erhalten (spektroskopische Daten s. Tab. 31).

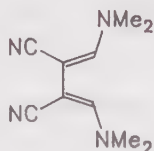


Nach den Baldwin-Regeln¹⁶² ist die Cyclisierung von **108** zu **102** eine 5-endo-trig-Reaktion und somit nicht begünstigt. 6-endo-trig-Reaktionen sind hingegen literaturbekannt^{162,163}. Setzt man **108** mit Hydrazin ohne Zugabe von Säure um, so wird die farblose Verbindung **110** isoliert (spektroskopische Daten s. Tab. 31). Die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$ ist durch die Elementaranalyse belegt.



Denkbar ist der Ringschluß zum dimeren Pyrazolon **110** (5-exo-trig) und zum isomeren Pyridazinopyridazin **111** (6-endo-trig). Im Massenspektrum tritt der Molpeak ($m/e = 166$) als intensivster Peak auf. Struktur **111** enthält einen Dihydropyridazinring. Man würde erwarten, daß dieser unter den Bedingungen im Massenspektrometer ($180-190^\circ\text{C}$) unter Wasserstoffabspaltung aromatisiert; ein M-2-Peak wird jedoch nicht beobachtet. Es dürfte sich daher bei der farblosen Verbindung eher um **110** handeln.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß kürzlich auch Bernsteinsäuredinitril mit Amidacetalen umgesetzt wurde¹⁶⁴. Während mit manchen Orthoamidderivaten nur komplexe Mischungen erhalten werden, reagiert Bis(dimethylamino)tert-butyloxymethan zu **112** in über 80% Ausbeute. Cyclisierungsversuche von **112** sind bisher nicht beschrieben.



112

Tabelle 31: Spektroskopische Daten von 105, 109 und 110

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_6\text{-DMSO}$) δ [nm]	IR (KBr) $\sqrt{[\text{cm}^{-1}]}$	MS m/e
105	7.58 d, $J=2\text{Hz}$, 2H, C-H 10.44 s (br), 2H, N-H 12.11 m, 1H, N-H	3376 3194 1700 1663	179 (M^+ , 63%); 129 (20%) 93 (18%); 45 (15%) 44 (100%); (180-190°C)
109	5.96-6.20 m, 2H, N-H 6.58-6.87 m, 2H, C-H 7.0 -7.25 m, 3H, N-H	3435 3329 1685 1623	
110	7.45 s, 2H, C-H $\approx 9.5\text{-}10.5$ 3-4H, N-H	3397 3125 1587	166 (M^+ , 100%); 124 (2%) 109 (1%); 97 (1%) 44 (2%); 28 (6%) 18 (35%) (180-190°C)

1.6.3 Schwefelung von 98

Ein einfacher Zugang zu tetradonorsubstituierten Pyrrolopyrrolen sollte die Chlorierung von **98a** und die anschließende Aminierung des Produkts bzw. die O-Silylierung oder O-Alkylierung von **98a** sein. **98a** ist in unpolaren Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Durch N-Alkylierung werden die besser löslichen Verbindungen **98c** und **98d** erhalten (spektroskopische Daten s. Tab. 32). Bisher waren



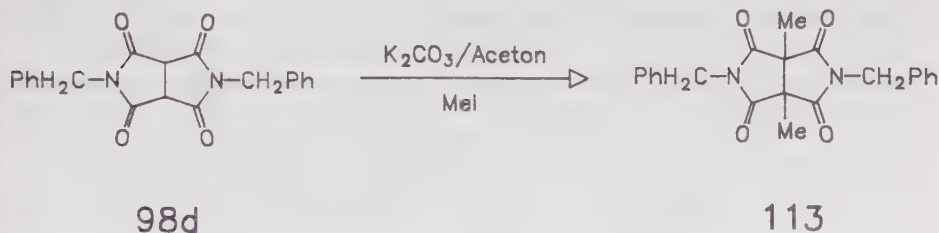
98c: R=Et

98d: R=PhCH₂

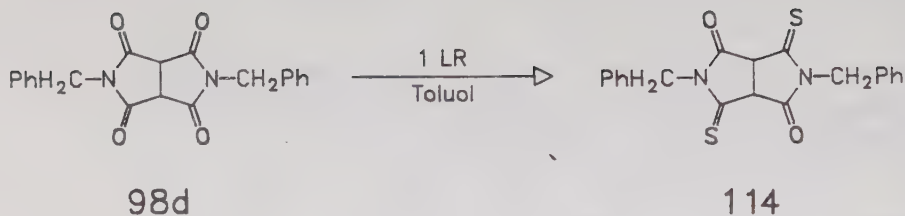
Umsetzungen von **98a** zu tetradonorsubstituierten Pyrrolopyrrolen und Umsetzungen von **98c,d** zu Pyrrolopyrrol-1,4-dionen erfolglos. Die Alkylierung von **98d** mit Methyljodid in Pottasche/Aceton führt in guten Ausbeuten zu **113** (spektroskopische Daten s. Tab. 32).

Tabelle 32: Spektroskopische Daten von **98c,d** und **113**

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) $\sqrt{\text{cm}^{-1}}$
98c	1.17 t, $J=7\text{Hz}$, 6H, NCH_2CH_3 3.56 q, $J=7\text{Hz}$, 4H, NCH_2CH_3 4.03 s, 2H, C-H	1728
98d	3.95 s, 2H, C-H 4.60 s, 4H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 7.18 s, 10H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	1730
113	1.50 s, 6H, C- CH_3 4.55 s, 4H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 7.13 s, 10H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	1732

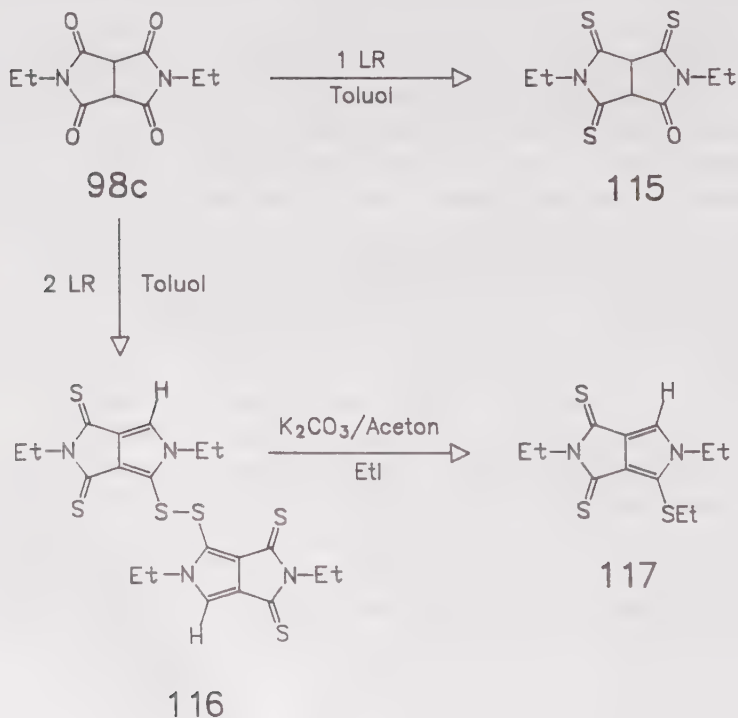


Bei analogen Umsetzungen mit Alkylchlorsilanen werden nicht die erwarteten O-silylierten Produkte erhalten. Naheliegender Versuch **98c** und **98d** zu schwefeln. Die so gebildeten Thioimide sollten sich leicht S-alkylieren lassen. Die Schwefelung von **98d** wurde mit zwei Äquivalenten Lawesson-Reagenz (LR) in Toluol durchgeführt. Das Rohprodukt der Schwefelung zeigt im IR-Spektrum eine starke Nitrilbande ($\sqrt{\text{cm}^{-1}}$ = 2235), was nur mit einer teilweisen Ringöffnung von **98d** erklärt werden kann. Auf dem Dünnschichtchromatogramm sind mehrere Produkte zu erkennen. Durch Säulenchromatographie ($\text{SiO}_2/\text{Chloroform}$) läßt sich das gelbe Dithion **114** abtrennen (spektroskopische Daten s. Tab. 33). Die Protonen an den beiden Brückenkopf-C-Atomen bzw. die Methylenprotonen der Benzylreste liefern jeweils nur ein Signal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Damit ist dokumentiert, daß die beiden Carbonylfunktionen in 1,4-Position geschwefelt werden.



Anders verläuft die Schwefelung von **98c**, die unter den gleichen Bedingungen wie die von **98d** durchgeführt wurde. Mit zwei Äquivalenten Lawesson-Reagenz entsteht das rote Dimere **116**, mit einem Äquivalent LR das orange Trithion **115** in mäßigen Ausbeuten (spektroskopische Daten von **115** und **116** s. Tab. 33).

Die Bildung von **116** zeigt, daß bei der Schwefelung von **98** mit LR auch Redoxprozesse eine Rolle spielen. Die Struktur von **116** wird durch die Elementaranalyse und das Massenspektrum belegt. Das Massenspektrum zeigt das für Disulfide typische Fragmentierungs-



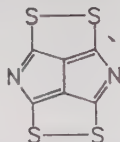
muster. Die beiden intensivsten Peaks sind $m/e = 256$ (S_8) und $m/e = 223$ ($M/2-S$). Der Molpeak ($m/e = 510$) hat immerhin noch eine Intensität von 6%.

Zur Absicherung der Struktur wurde **116** mit Ethyljodid in Pottasche/Aceton alkyliert. Unter reduktiver Spaltung der Disulfidbrücke von **116** kann **117** in guter Ausbeute isoliert werden (spektroskopische Daten s. Tab. 33).

Tabelle 33: Spektroskopische Daten von **114-117**

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) $\sqrt{[\text{cm}^{-1}]}$	MS m/e
114	4.19 s, 2H, C-H 4.89 s, 4H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 7.12 s, 10H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	1752 1219	380 (100%, M^+); 294 (2%); 261 (3%); 204 (7%); 148 (6%); 126 (9%); 91 (20%) (100°C)
115	1.16 t, $J=7\text{Hz}$, 6H, NCH_2CH_3 3.89 q, $J=7\text{Hz}$, 4H, NCH_2CH_3 4.26 q, $J=7\text{Hz}$, 4H, NCH_2CH_3 4.27 AB, $J=9\text{Hz}$, 1H, C-H 4.43 AB, $J=9\text{Hz}$, 1H, C-H	1746 1358 1233	272 (100%, M^+); 184 (20%); 157 (45%) 142 (33%); 114 (19%) 86 (19%) (80°C)
116	1.00 t, $J=7\text{Hz}$, 6H, NCH_2CH_3 1.55 t, $J=7\text{Hz}$, 6H, NCH_2CH_3 3.98 q, $J=7\text{Hz}$, 4H, NCH_2CH_3 4.13 q, $J=7\text{Hz}$, 4H, NCH_2CH_3 7.26 s, 2H, C-H	1565 1521	510 (6%, M^+); 478 (2%, M-S); 446 (3%, M-2S); 256 (100%, S_8); 223 (M/2-S); 195 (23%) (160°C)
117	1.21 t, $J=7\text{Hz}$, 6H, NCH_2CH_3 1.40 t, $J=7\text{Hz}$, 3H, SCH_2CH_3 3.15 q, $J=7\text{Hz}$, 2H, SCH_2CH_3 4.10 q, $J=7\text{Hz}$, 2H, NCH_2CH_3 4.30 q, $J=7\text{Hz}$, 2H, NCH_2CH_3 7.10 s, 1H, C-H	1569 1528	284 (100%, M^+); 255 (75%, M-C ₂ H ₅); 251 (35%, M-SH)
	UV/Vis (CHCl_3) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)		
116	460 (sh), 388 (4.61), 318 (sh), 254 (4.23)		
117	430 (sh), 388 (sh), 370 (4.35), 272 (3.68)		

Die Schwefelung von **98a** gelang nicht. **98a** ist in Toluol unlöslich, in Pyridin tritt beim Erhitzen mit LR Zersetzung ein. Die interessante Zielverbindung **118** konnte deshalb nicht erhalten werden.



118

1.6.4 Versuche zur Synthese von Pyrrolopyrroltetrone **100**

Da die direkte Schwefelung von **98** nicht zum gewünschten Thioimid führte, wurde zunächst versucht, **98** durch Dehydrierung in Verbindung **100** überzuführen. Bei der Schwefelung von **100** sollten z.B. Nebenreaktionen zu Pyrrolderivaten des Typs **116** ausgeschlossen sein. **100** wäre ferner als elektronenarmes Olefin interessant.

Bisher schlugen alle Versuche fehl, eine Doppelbindung in **98** einzuführen. Eine Zusammenstellung der Versuche und der dabei isolierten Produkte findet sich in Schema 3. Mit Basen wie Natriumhydrid, Kalium-tert-butylalkoholat oder Lithiumdiisopropylamid wird aus **98c,d** nur das Monoanion gebildet. Nach anschließender Aufarbeitung mit zwei Äquivalenten Jod kann das Natriumsalz **119a**, das Kaliumsalz **119b** und das Dimere **120** isoliert werden (spektroskopische Daten s. Tab. 34). Durch Umsetzung des Monoanions von **98d** mit Dimethylmethylthiosulfonium-tetrafluoroborat¹⁶⁵ wird **121** in guten Ausbeuten erhalten (spektroskopische Daten s. Tab. 34). Die Bromierung von **98d** mit N-Bromsuccinimid liefert nur sehr wenig **122** (spektroskopische Daten s. Tab. 34). Auch ausgehend von **121** bzw. **122** ließ sich **100** bisher nicht gewinnen.

Schema 3: Versuche zur
Synthese von **100**

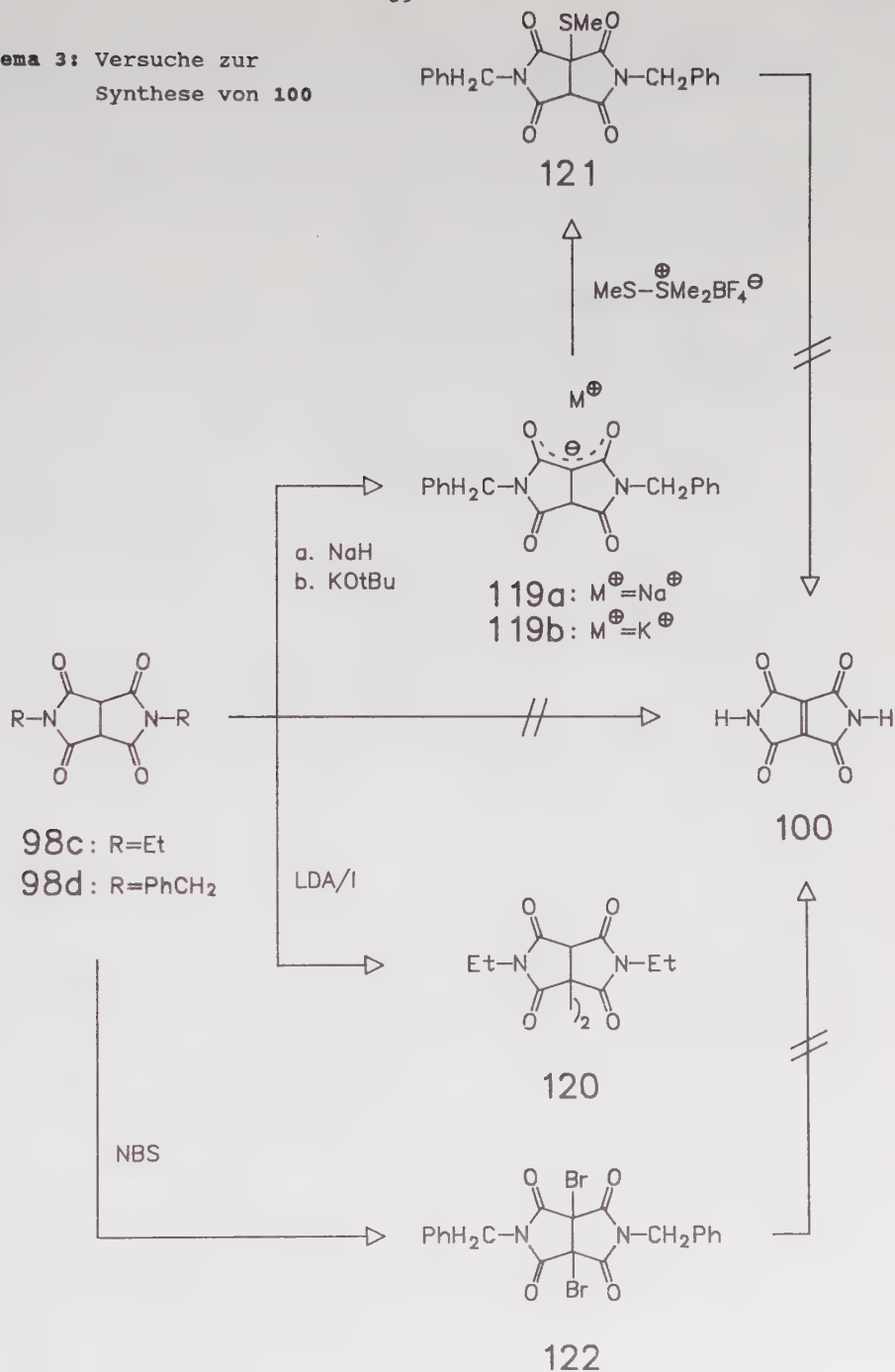
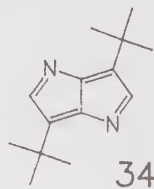
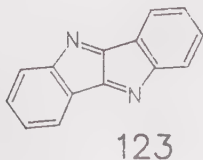


Tabelle 34: Spektroskopische Daten von 119-122

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 119: D_6 -DMSO) δ [ppm]	IR (KBr) ✓ [cm^{-1}]	MS m/e
119a	4.20 AB, $J_{\text{AB}}=14\text{Hz}$, 2H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 4.38 AB, $J_{\text{AB}}=14\text{Hz}$, 2H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 5.19 s, 1H, C-H 6.87-7.22 m, 10H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$		
119b	4.21 AB, $J_{\text{AB}}=14\text{Hz}$, 2H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 4.35 AB, $J_{\text{AB}}=14\text{Hz}$, 2H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 5.35 s, 1H, C-H 6.87-7.20 m, 10H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	1740	
120	1.10 t, $J=7\text{Hz}$, 12H, NCH_2CH_3 3.57 q, $J=7\text{Hz}$, 8H, NCH_2CH_3 5.46 s, 2H, C-H	1735	446 (100%, M^+); 420 (10%); 375 (89%, $\text{M}^+-\text{O}=\text{C}=\text{NEt}$, $m^*=315.3$); 348 (10%); 276 (38%)
121	2.50 s, 3H, SCH_3 3.64 s, 1H, C-H 4.60 s, 4H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 7.17 s, 10H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	1734	
122	4.63 s, 4H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 7.15 s, 10H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	1744	

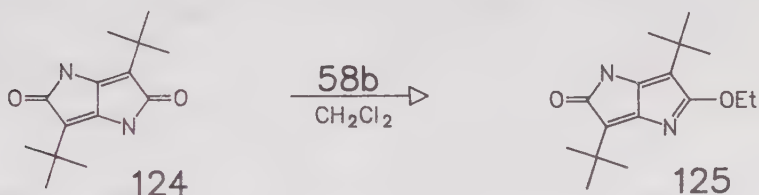
1.7 Versuche zur Synthese von 1,4-Diazapentalenen

1,4-Diazapentalene sollten gegenüber dem Pentalen (1) destabilisiert sein^{7,166}. Bis heute sind lediglich zwei 1,4-Diazapentalen-Derivate bekannt: Indolo[3,2-b]indol (123)¹⁶⁷ und das in Kapitel 1.1 erwähnte, kürzlich vorgestellte "elektronisch reine" 34⁴².



123 absorbiert um 30 nm längerwellig als das Indenoinden **17**⁴⁰. Dies kann als Hinweis auf die destabilisierende Wirkung der Ring-N-Atome in 1,4-Position des Pentalens gesehen werden. Über Eigenschaften von **34** ist bisher wenig bekannt. ¹³C-Resonanzuntersuchungen sprechen jedoch für eine lokalisierte Struktur. Nach Ansicht der Autoren liegt ein 8 π -Antiaromat vor⁴².

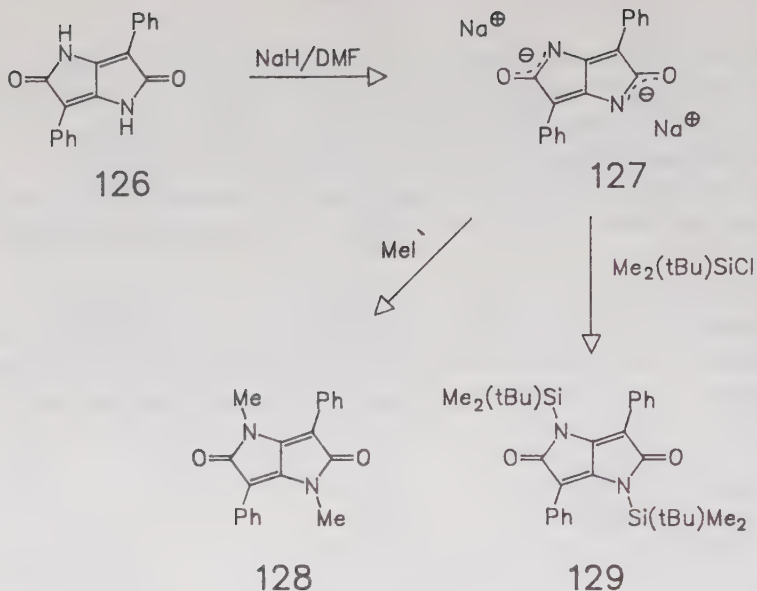
Versuche, ein 2,5-donorsubstituiertes 1,4-Diazapentalen herzustellen, sind bisher gescheitert. Durch Alkylierung des Pyrrolo[3,2-b]pyrroldions **124** mit Triethyloxoniumsalz **58b** konnte lediglich das monoalkylierte Produkt **125** erhalten werden^{67b}.



Kürzlich veröffentlichte die Ciba Geigy¹⁶⁸ die Synthese des phenylsubstituierten Dion **126**, einem Isomeren des Pigmentfarbstoffs **40**. Analog zur Synthese der 2,5-Diazapentalene **43** und **52** sollten donorsubstituierte 1,4-Diazapentalene ausgehend von **126** zugänglich sein.

126 wird aus Pulvinsäurelacton¹⁶⁹ gewonnen. Einfacher als von der Ciba beschrieben läßt sich dessen Ammonolyse zu **126** mit Harnstoff in Eisessig durchführen. Versetzt man **126** mit Natriumhydrid in Dimethylformamid, so entsteht eine rote Lösung des Dianions **127**. Alkylierung mit Methyljodid liefert das orange Produkt **128** (spektroskopische Daten s. Tab. 35).

Überraschenderweise führt die Umsetzung von **127** mit Alkylchlorsilan zu **129** und nicht wie bei der Synthese von **43** zum O-silylierten Produkt (spektroskopische Daten s. Tab. 35). Für die N-Silylierung spricht die starke Amidbande im IR-Spektrum bei 1725 cm⁻¹. Außerdem ist das längstwellige Absorptionsmaximum von **129** gegenüber dem von **128** um 28 nm hypsochrom verschoben. Für den Fall einer O-Silylierung würde man genau das Gegenteil erwarten (vgl. Tab. 36 Übergang von **42** zu **43**).



Eine weitere Möglichkeit, 2,5-donorsubstituierte Diazapentalene zu erhalten, wäre die Schwefelung von **126** zum Dithion **130** und anschließende S-Alkylierung. Während **128** mit Lawesson-Reagenz in Xylol/HMPT in guten Ausbeuten zu **131** reagiert, führten entsprechende Umsetzungen mit der NH-Verbindung **126** nur zu dunklen Zersetzungsprodukten. Der Versuch, **129** unter milderen Bedingungen (Benzol, 60°C) zu schwefeln, führte lediglich zur Entsilylierung; **126** wurde in nahezu quantitativer Ausbeute zurückgewonnen.

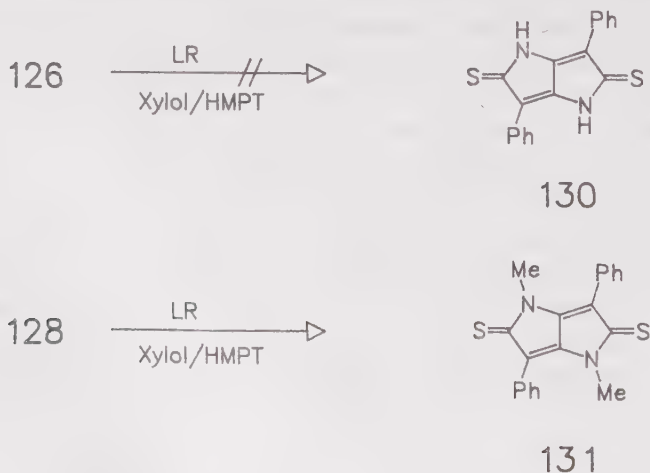
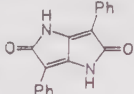
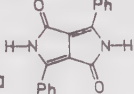
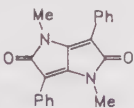
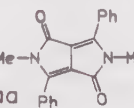
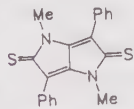
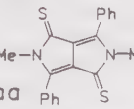
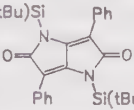
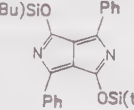


Tabelle 35: Spektroskopische Daten von 128, 129 und 131

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis (CHCl_3) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
128	3.10 s, 6H, NCH_3 7.25-7.43 m, 10H, C_6H_5	1724 1650	250 (4.31) 340 (4.37)
129	-0.09 s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 0.95 s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 7.33 s, 10H, C_6H_5	1725 1646	312 (4.35)
131	3.32 s, 6H, NCH_3 7.37 s, 10H, C_6H_5	1650 1295	250 (4.25) 436 (sh) 450 (4.62)
	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]		
129	-34.15 q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 27.29 q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 128.24 d, C_6H_5 (meta) 130.79 d, C_6H_5 (ortho) 153.72 s, C-3	19.57 s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 109.04 s, C-3a 128.49 d, C_6H_5 (para) 131.64 s, C_6H_5 (ipso) 178.49 s, C-2	

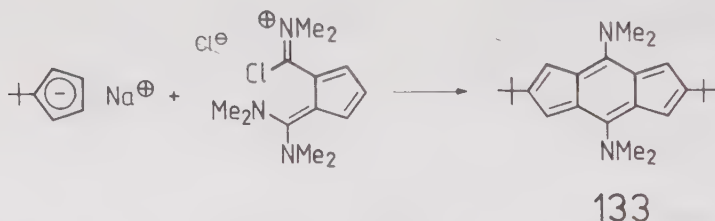
Tabelle 36: Längstwellige Absorptionsmaxima von Pyrrolopyrroldionen und Pyrrolopyrrolthionen

 126	(DMF) 360 (4.42)	 40a	(DMF) 503 (4.33)
 128	(CHCl_3) 340 (4.37)	 51aa	(CHCl_3) 474 (4.23)
 131	(CHCl_3) 450 (4.62)	 42aa	(CHCl_3) 598 (3.89)
 129	(CHCl_3) 312 (4.35)	 43	(CHCl_3) 486 (4.57)

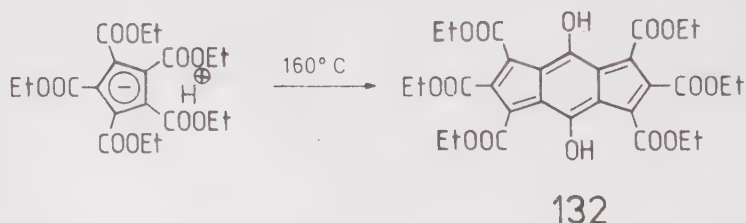
2. Donor/Akzeptorsubstituierte s-Indacene

2.1 Literaturübersicht

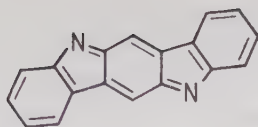
Wie in der Einleitung erwähnt, sollte s-Indacen (**4**) durch Donorreste in 4,8-Stellung und Akzeptorreste in 2,6-Stellung stabilisiert werden (vgl. Formel **20**). LeGoff¹⁷⁰ nutzte dieses Konzept 1964 zur Synthese des "rot-grünen" **132**. Durch Erhitzen von Pentacarbomethoxycyclopentadien auf 160°C wird **132** in 40% Ausbeute erhalten. Das Dikaliumsalz der Verbindung ist gelborange. Über die Strukturen von **132** und seinem Dikaliumsalz ist im Detail bisher nichts bekannt.



Hafner³⁷ konnte durch Umsetzung von in 6-Stellung substituierten Fulvenen mit Natriumcyclopentadienid die 4,8-diaminosubstituierten s-Indacene **12** und **133** herstellen. Beide Verbindungen weisen, wie auch **132**, im Vergleich zum Grundsystem **4** eine erhöhte Stabilität auf.



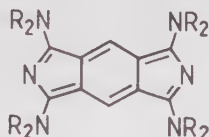
Im Gegensatz dazu zersetzen sich die benzanellierte Diazaindacene **134** in Lösung sehr rasch zu bisher nicht charakterisierten Verbindungen^{167a,171}. Akzeptorsubstituenten in 1,5-Position wirken offensichtlich destabilisierend.



134

134 ist das Chinodimethanhomologe des Indoloindols **123**. Beide Verbindungen weisen die gleiche Symmetrie auf und stellen ideale Modellsysteme dar, um den Einfluß von Akzeptorresten auf $(4n)\pi$ -Systeme zu untersuchen.

Die stabilisierende Wirkung von Donor- und Akzeptorresten auf antiaromatische Systeme wie Pentalen und Indacen ließe sich mit Verbindungen des Typs **20** und **22** zeigen, die zudem die gleiche Symmetrie wie die Grundsysteme **1** und **4** haben. Die ideale Vergleichsverbindung für **72** wäre somit das 1,3,5,7-Tetraamino-2,6-diaza-s-indacen **135**.



135

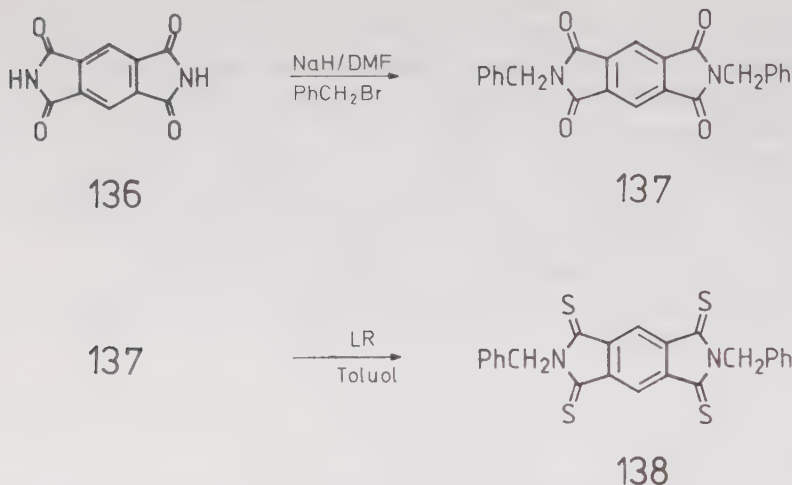
2.2 2,6-Diaza-s-indacene

Die Schwierigkeiten bei der Schwefelung von **98** (mit einer Ethanbrücke) und der mißglückte Versuch der Synthese von **100** (mit einer Ethylenbrücke) wurden bereits beschrieben. Die Idee war nun, die beiden Imideinheiten durch einen Benzolring zu verknüpfen und Pyromellitsäurediimid **136** zu schwefeln.

136 läßt sich am besten durch Erhitzen des Pyromellitsäureanhydrids mit Formamid^{172a} oder mit Harnstoff in Eisessig^{172b} generieren. Aufgrund der Schwerlöslichkeit von **136** gelang in unpolaren Lösungsmitteln keine Umsetzung mit Lawesson-Reagenz; in HMPT erfolgt rasche Zersetzung zu einer dunkelbraunen,

zählen Masse. Phthalimid läßt sich in Toluol in über 90% Ausbeute zum Dithioimid schwefeln¹⁷³.

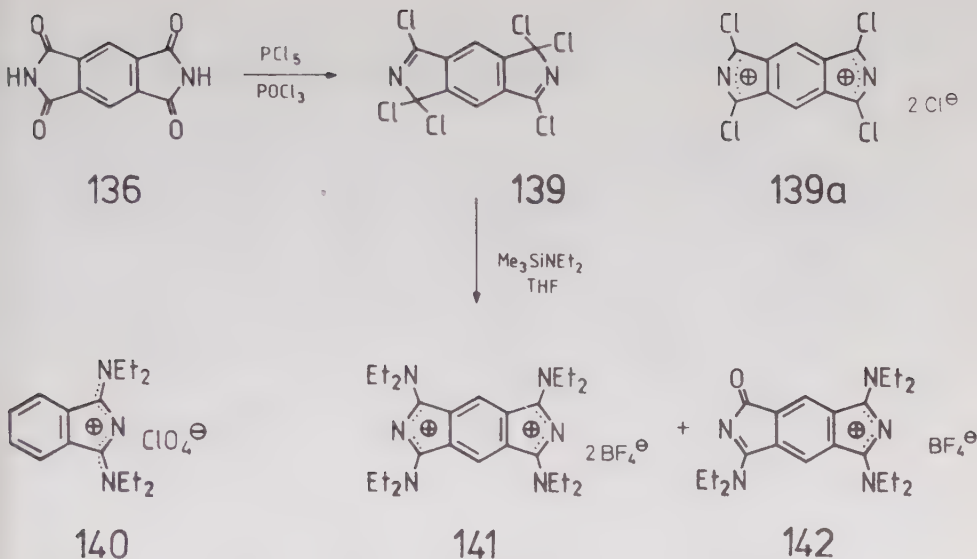
Durch N-Alkylierung mit Alkyljodid in Natriumhydrid/Dimethylformamid erhält man die besser löslichen Verbindungen **137**. **137b** reagiert durch Erhitzen mit LR in Toluol in über 70% Ausbeute zum Tetrathion **138** (spektroskopische Daten s. Tab. 37).



Ein direkterer Zugang zu **135** sollte durch Chlorierung und anschließende Aminierung von **136** möglich sein. Wie Phthalimid in 1,1,3-Trichlor-1H-isoindol¹⁷⁴ läßt sich **136** durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxidchlorid in die 1,1,3,5,5,7-Hexachlorverbindung **139** umwandeln.

139 läßt sich aus trockenem Cyclohexan als farbloses Pulver isolieren. Weitere Reinigungsversuche wurden aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindung nicht unternommen. Möglich wäre auch die Bildung der isomeren 1,1,3,5,7,7-Hexachlorverbindung. In Tetrahydrofuran löst sich **139** mit gelber Farbe, was vermutlich auf die Dissoziation in das Dikationsalz **139a** zurückzuführen ist.

Die Aminierung von **139** wurde analog zur Synthese des Diaminoisoindolylium-salzes **140**⁴³ mit Diethyl(trimethylsilyl)amin¹⁷⁵ durchgeführt. Es entsteht auf diese Weise ein grünblaues Produktgemisch, aus dem nach Zugabe von Natriumtetrafluoroborat in



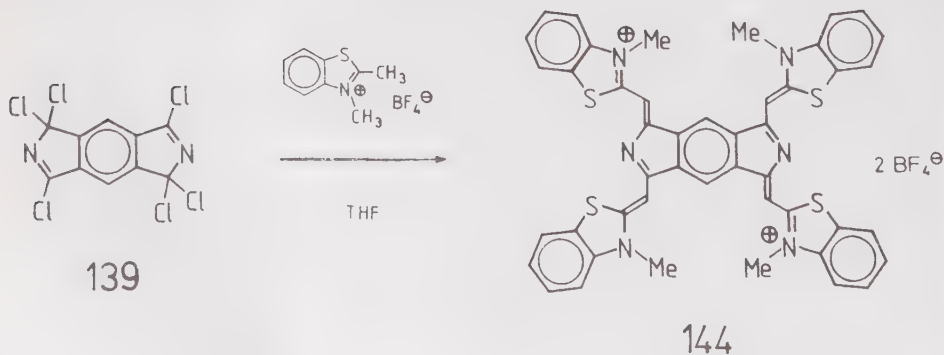
Acetonitril (Anionenaustausch) und Extraktion (Wasser/Dichlormethan) wird das gelbe Dikationsalz **141** in 30-40% Ausbeute erhalten (spektroskopische Daten s. Tab. 37). Eine Diskussion der Spektren sowie Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse finden sich in Kapitel 2.3.

Anstelle der extraktiven Aufarbeitung kann **141** auch durch Säulenchromatographie an Silicagel (Laufmittel $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 9:1) gereinigt werden. Die Ausbeute liegt hier nur bei ungefähr 15%. Bei dieser Aufarbeitung werden mehrere blaue und violette Vorfraktionen erhalten. Aus einer dieser Fraktionen kristallisierte die violette Verbindung **142** aus (spektroskopische Daten s. Tab. 37).

Bichlmayer¹⁷⁶ setzte 1,1,3-Trichlor-1H-isoindol mit 2,3-Dimethylbenzothiazoliumsals in Gegenwart von Triethylamin zum Cyaninfarbstoff **143**¹⁷⁷ um. In gleicher Weise kann aus **139** der tiefgrüne Cyaninfarbstoff **144** hergestellt werden (spektroskopische Daten s. Tab. 37). **144** ist ebenso wie **143** schwerlöslich. Eine richtige Elementaranalyse wurde bisher nicht erhalten.

Tabelle 37: Spektroskopische Daten von 138, 141, 142, und 144

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis (CHCl_3) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
138	5.62 s, 4H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 7.18 s, 10H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 8.06 s, 2H, H-4, H-8	1358 1132	267 (4.55) 320 (4.53) 407 (4.55) 430 (sh)
141	1.45 t, $J=7\text{Hz}$, 12H, NCH_2CH_3 1.53 t, $J=7\text{Hz}$, 12H, NCH_2CH_3 4.00 q, $J=7\text{Hz}$, 8H, NCH_2CH_3 4.10 q, $J=7\text{Hz}$, 8H, NCH_2CH_3 8.05 s, 2H, H-4, H-8	1590 1084	260 (4.66) 269 (4.66) 326 (4.20) 336 (4.20) 352 (4.13) 420 (3.99) 434 (3.99) 440 (3.99) 457 (sh)
142	1.30–1.67 m, 18H, NCH_2CH_3 3.60–4.30 m, 12H, NCH_2CH_3 8.06 s, 1H, H-8 9.31 s, 1H, H-4	1641 1577 1084	263 (4.57) 335 (4.37) 410 (sh) 627 (4.16) (CH_3CN)
144	3.93 s (br), 12H, NCH_3 6.98 s (br), 4H, Methin-H 7.20–7.77 m, 16H, Ar.-H 8.58 s (br), 2H, Ar.-H (CF_3COOH)	1507 1457	314 (4.62) 356 (4.52) 440 (sh) 464 (4.50) 497 (4.57) 610 (sh) 650 (4.64) (DMF)



2.2.1 Reaktionen von 141 mit Nukleophilen

Mertz¹⁷⁸ setzte das Isoindolyliumsalz **140** mit verschiedenen Nukleophilen um. Dabei entstehen leuchtend orange bis rote Merocyanine. Setzt man **140** mit 2 Äquivalenten Natriummalononitril um, so entsteht das orange Oxonol **145** (spektroskopische Daten s. Tab. 38). Als freie NH-Verbindungen haben Oxonole dieses Typs technische Bedeutung als Pigmentfarbstoffe erlangt (vgl. Isoindolin-Pigmente¹⁷⁹).



In gleicher Weise reagiert das Cyaninsalz **141** mit Nukleophilen. Allerdings sind hier mehrere Produkte denkbar. Mit Natriummalononitril ist die Reaktion am leichtesten zu steuern. Je nach den gewählten Mengenverhältnissen gelangt man zu **146**, **147**, **148** oder **149** (spektroskopische Daten s. Tab. 38). Bei **147** wäre auch die Substitution der beiden Diethylaminogruppen in 1,7-Stellung denkbar. Für diesen Fall würde man allerdings für H-4 und H-8 im ¹H-NMR-Spektrum unterschiedliche chemische Verschiebungen erwarten. Dies wird nicht beobachtet.

Mit 2-Aminobenzothiazol bzw. 2,3-Dimethylbenzothiazoliumsalz in Gegenwart von Triethylamin entstehen rote Farbstoffgemische, die überwiegend Monosubstitutionsprodukt **150** bzw. **151** enthalten (spektroskopische Daten s. Tab. 38).

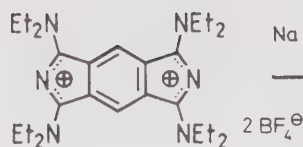
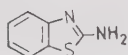
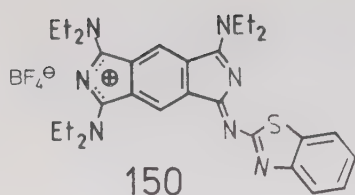
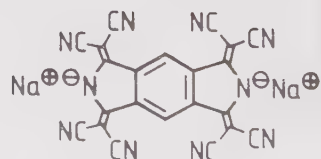
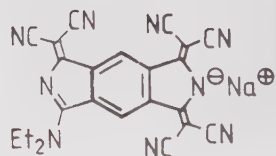
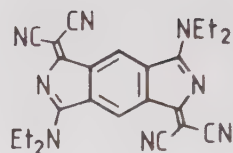
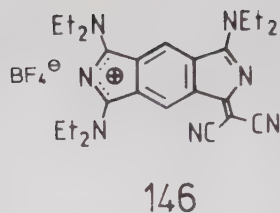
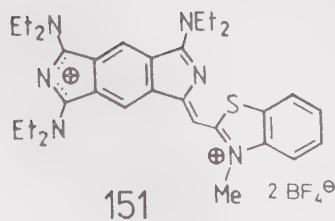
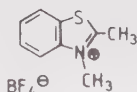

 Na CH(CN)_2


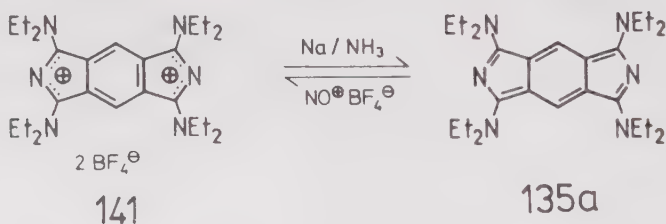
Tabelle 38: Spektroskopische Daten von 145-151

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) / $[\text{cm}^{-1}]$	UV/vis (CHCl_3) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
145	7.55 mc, 2H, Ar.-H 8.05 mc, 2H, Ar.-H	2217 1497	332 sh, 343 (4.10) 359 (3.98), 443 sh 468 (4.48), 500 (4.49) (DMF)
146	1.30-1.70 m, 18H, NCH_2CH_3 3.83-4.39 m, 12H, NCH_2CH_3 8.20 s, 1H, H-4 8.73 s, 1H, H-8	2217 1587 1084	253 (4.54) 325 (4.45) 347 (sh) 369 (4.08) 488 (4.05)
147	1.35 t, $J=7\text{Hz}$, 6H, NCH_2CH_3 1.45 t, $J=7\text{Hz}$, 6H, NCH_2CH_3 3.77-4.17 m, 8H, NCH_2CH_3 8.55 s, 2H, H-4, H-8 (D_6 -DMSO)	2216 1622 1543	238 (4.26); 246 (4.31); 272 (4.33) 320 (4.62); 350 sh 375 (4.07); 390 sh 395 (4.09); 460 sh 484 (4.37); 506 (4.25); 518 (4.28)
148	1.18-1.56 m, 6H, NCH_2CH_3 3.73-4.12 m, 4H, NCH_2CH_3 8.38 s, 1H, H-4 8.46 s, 1H, H-8 (D_6 -DMSO)	2210 1534	245 (4.30); 263 (4.14); 271 sh; 333 (4.38); 361 (4.25); 400 sh; 484 (4.10); 507 (4.10); 545 (4.01) (CH_3CN)
149	8.75 s, 2H, H-4, H-8 (D_6 -DMSO)	2216 1507	347 sh; 362 (4.76) 394 (4.50); 419 (4.39); 520 (4.51) 543 (4.50) (DMF)
150	1.21-1.82 m, 18H, NCH_2CH_3 3.57-4.30 m, 12H, NCH_2CH_3 7.05-7.52 m, 5H, Ar-H, H-4 7.58 s, 1H, H-8 (CD_3CN)	1583 1558	259 (qual.) 317 338 505 (CHCl_3)
151	1.30-1.68 m, 18H, NCH_2CH_3 3.85-4.25 m, $\approx 15\text{H}$, NCH_2CH_3 u. NCH_3 7.25 s, 1H, Methin-H 7.40-8.13 m, 5H, Ar-H, H-4 8.32 1H, H-8 (CD_3CN)	1585 1084	263 (4.74) 315 sh 348 (4.40) 522 (4.51) 547 sh (CH_3CN)

2.2.2 Reduktion von 141 zu 135a

Das Cyclovoltammogramm des Dikations **141** zeigt zwei reversible Einelektronenübergänge bei -0.10 und -0.56 V (s. Kapitel 2.3.2). Die Reduktion von **141** zum Radikalkation **152** und zum neutralen Diazaindacen **135a** sollte daher möglich sein.

Verschiedene Reduktionsmittel wurden ausprobiert. Führt man die Reaktion mit 2 Äquivalenten Natrium in flüssigem Ammoniak durch, so kann das violette Diazaindacen **135a** in 47% Ausbeute isoliert werden (spektroskopische Daten s. Tab. 39). Vermutlich wird auch das Radikalkation **152** gebildet. Das ESR-Spektrum des vorgereinigten Produkts (einmaliges Umkristallisieren aus n-Hexan) deutet auf Radikalspuren hin. Die Verunreinigung könnte jedoch auch durch partielle Oxidation von **135a** entstanden sein. Mit Nitrosyltetrafluoroborat läßt sich **135a** in guter Ausbeute wieder zum Dikation **141** oxidieren.



Mit Natriumsulfid in Wasser reagiert **141** zu einer tiefblauen Verbindung, die durch Extraktion mit Ether isoliert werden kann. Das Elektronenspektrum dieser Verbindung ist deckungsgleich mit dem von **135a**. Natriumsulfid wirkt hier folglich als Reduktionsmittel. Die erwartete Thiolyse tritt nicht ein (vgl. Ergebnisse von W. Breimaier¹⁸²).

Setzt man **141** mit Naphthylsodium in Tetrahydrofuran um, so kann durch Extraktion mit Ether eine weitere blaue Verbindung gewonnen werden. Die längstwellige Absorptionsbande im Elektronenspektrum (Ether) liegt bei 667 nm mit einer Schulter bei 710 nm. Die Verbindung ist an Luft nicht beständig. Ihre Struktur konnte bisher nicht geklärt werden.

Tabelle 39: Spektroskopische Daten von 135a

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_8\text{-THF}$) δ [ppm]	IR (KBr) $\checkmark$ [nm^{-1}]	UV/Vis (Hexan) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
1.01 t, $J=7\text{Hz}$, 24H, $^{\circ}\text{NCH}_2\text{CH}_3$ 2.55 q, $J=7\text{Hz}$, 16H, NCH_2CH_3 7.66 s, 2H, H-4, H-8	1569	223, 260, 295, 306, 327, 343, 395, 609 675 (sh)
MS (90°C) m/e		(Benzol)
438 (32%, M^+); 409 (10%, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$); 99 (5%), 73 (72%, HNET_2^+); 58 (100%)		313 (4.32), 334 sh, 376 (3.80), 614 (4.13), 680 (sh)

2.3 Eigenschaften und spektroskopische Daten von Diazaindacenen

2.3.1 Elektronenspektren

Das Elektronenspektrum von s-Indacen (**4**) wurde von Nakajima¹⁸³ nach einem PPP-Verfahren berechnet. Die längstwellige Absorptionsbande liegt demnach bei 709 nm und entspricht einem symmetrieverbotenen Übergang. Die erste symmetrieerlaubte Bande wird mit 459 nm angegeben.

4 wird als rotes Öl beschrieben²⁸, das Elektronenspektrum der Verbindung ist nicht bekannt.

1,3,5,7-Tetratert-butyl-s-indacen (**15**) kristallisiert in roten Nadeln ($\lambda_{\text{max}} = 545 \text{ nm}$)³⁰.

Akzeptorsubstituenten in 2,6-Stellung sollten keinen Einfluß auf den HOMO-LUMO-Abstand haben, weil HOMO (a_u) und LUMO an diesen Positionen Knoten aufweisen (s. Einleitung, Abb. 4). Diese Erwartung wird durch HMO-Rechnungen von H.-U. Wagner⁸⁹ bestätigt (s. Tab. 40).

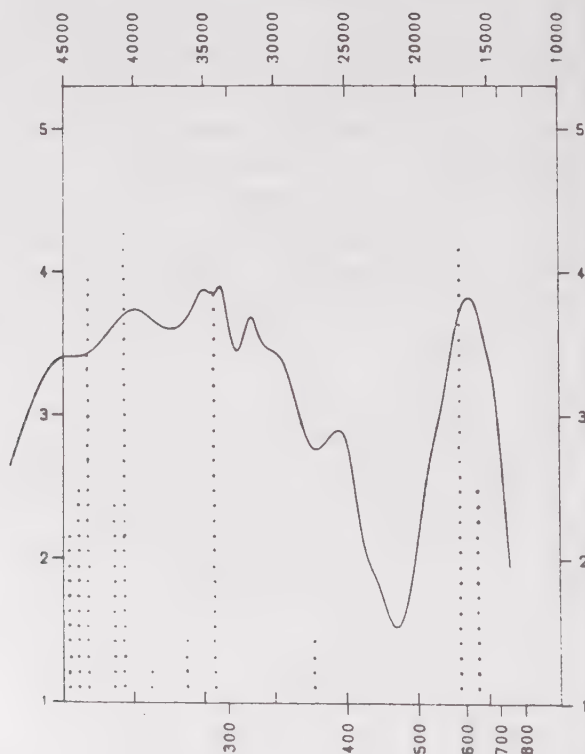
Interessanterweise ergibt die Rechnung⁸⁹ für eine Donor-substitution in 1,3,5,7-Stellung eine Verkleinerung des HOMO-LUMO-Abstands (s. Tab. 40). Die HOMO-LUMO-Bande im Elektronenspektrum sollte somit bathochrom verschoben werden.

Tabelle 40: Substituenteneinfluß auf den HOMO-LUMO-Abstand in Indacenen

Substituenten	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} (\beta)$
H	0.618
1,3,5,7-Tetraamino	0.510
2,6-Diaza	0.618
1,3,5,7-Tetraamino-2,6-diaza	0.510

Das Elektronenspektrum von **135a** wird durch eine PPP-Rechnung¹⁸⁴ sehr gut beschrieben (s. Abb. 18).

Abb. 18: UV/Vis-Spektrum von **135a**



Die längstwellige Bande wird mit 657 nm ($\log f = 2.47$) berechnet und entspricht zu 94% dem $(\pi_{10}-\pi_{12}^*)$ -Übergang (vgl. Abb. 19). Der längstwelligen Bande im Elektronenspektrum von **135a** ist eine Schulter bei 675 nm vorgelagert, die dem $(\pi_{10}-\pi_{12}^*)$ -Übergang zugeordnet werden kann.

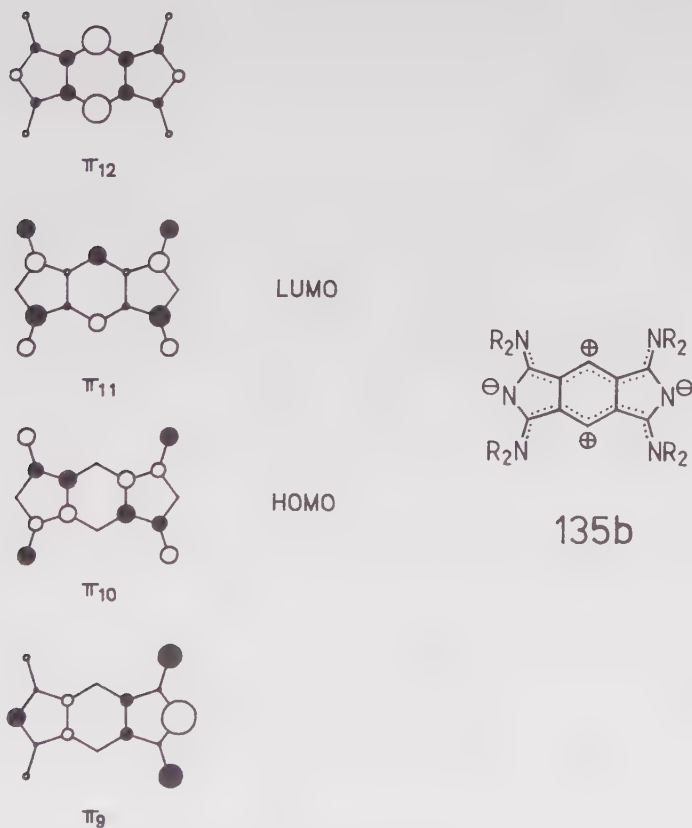


Abb. 19: Grenzorbitale von **135a**

Die zweite berechnete Bande (594 nm) ist intensitätsstärker ($\log f = 4.07$) und entspricht zu 91% dem HOMO-LUMO-Übergang. Die gemessene Absorptionsbande liegt bei 614 nm (Benzol) mit einem $\log \epsilon$ von 4.13 .

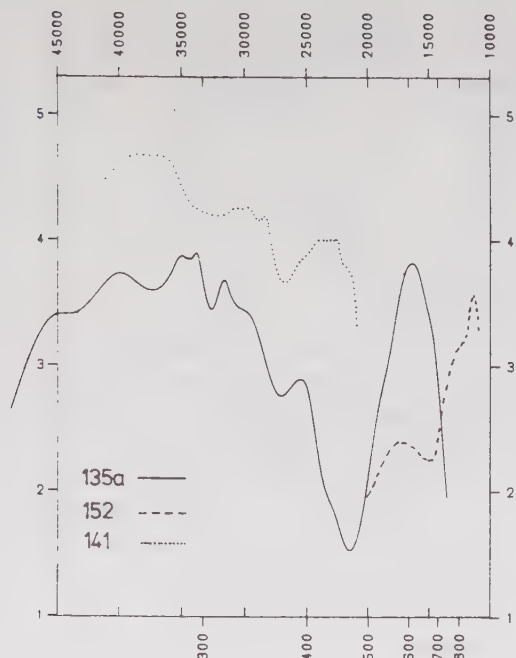
Die Grenzorbitale von **135a** werden am besten durch zwei Pentamethincyanine, die jeweils an den Positionen 2 und 4 des Cyanins miteinander gekoppelt sind, beschrieben (entsprechend Formel **135b**). Im Vergleich zum einfachen Pentamethincyanin (ber.: 410 nm, gem.: 402 nm)^{91b} absorbiert **135a** bei größerer Wellenlänge. Dies kann mit der starken antibindenden Wechselwirkung zwischen C-3a und C-8a sowie zwischen C-4a und C-7a im HOMO erklärt werden (s. π_{10}). Das HOMO wird dadurch stärker angehoben als das LUMO.

Interessant ist der Vergleich des Elektronenspektrums des blauen Diazaindacens **135a** mit dem des gelborangen Diazapentalens **72**. Wie in Kapitel 1.4.1 erwähnt, läßt sich die Farbe von **72** mit dem Modell zweier gekoppelter Trimethincyanine recht gut beschreiben (vgl. Formel **72a**). Im Elektronenspektrum von **135a** ist die längstwellige Absorptionsbande gegenüber der von **72** um 130 nm bathochrom verschoben. Dies läßt sich mit der Verlängerung der Cyanineinheiten (Pentamethin- vs. Trimethincyanin) und der zweifachen Kopplung der beiden Cyanine zwanglos erklären.

In Abbildung 20 sind die Elektronenspektren des Diazaindacens **135a**, des Dikations **141** und des Radikalkations **152** zusammengefaßt. Das Radikalkation **152** läßt sich in Lösung durch Komproportionierung von **135** und **141** in Tetrahydrofuran erzeugen. In der Reihe Neutralverbindung, Radikalkation und Dikation absorbiert das Radikalkation **152** erwartungsgemäß^{167a} am längstwelligen (795 und 875 nm). Die gleiche Beobachtung wird in der Reihe Diazapentalen **70**, Radikalkation **78** und Dikation **77** gemacht (vgl. Kap. 1.4.4, Abb. 12).

Bemerkenswert ist, daß beim Pentalensystem der Übergang vom Neutralkörper **70** zum Dikation **77** mit Bathochromie (40 nm) verbunden ist, während beim Indacensystem das Dikation **141** gegenüber **135a** deutlich hypsochrom (160 nm) verschoben ist. Das längstwellige Maximum des "10 π -Systems" **141** liegt nun sogar um 80 nm kürzerwellig als das des "6 π -Systems" **77**. Dies spricht für

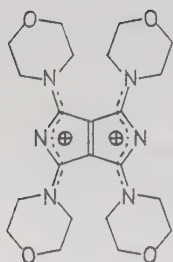
Abbildung 20: UV/Vis-Spektren von 135a, 141 und 152



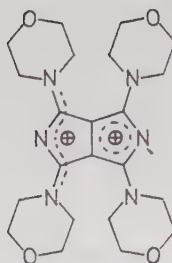
eine Lokalisierung der positiven Ladungen im Fall von **141** in der angegebenen Weise ($2\pi + 6\pi + 2\pi$).

Im Fall von **77** ist eine Lokalisierung der Bindungen ($2\pi + 2\pi + 2\pi$), wie sie in Kapitel 1.4.7 (Abb. 17) diskutiert wird, offensichtlich weniger günstig. Im angeregten Zustand müssen delokalisierte Strukturen wie das Pyrrolkation **77a** ($4\pi + 2\pi$) oder das Pyrrolopyrroldikation **77b** (6π) eine gewisse Rolle spielen. Mit anderen Worten: in **77** sind die beiden Azacyanin-Chromophore stärker gekoppelt als in **141**.

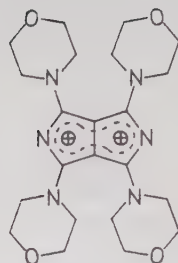
Das Elektronenspektrum von **141** unterscheidet sich nur wenig von dem des Isoindolyliumkations **140** (s. Tab. 41). Dies deutet wiederum darauf hin, daß die Wechselwirkung der beiden Cyanineinheiten in **141** schwach ist. In Tabelle 41 sind die längstwelligsten Absorptionsmaxima einiger (Mero)Cyanine mit



77



77a



77b

Benzodipyrrol- und Isoindolgerüst aufgeführt. Der Unterschied zwischen den längstwelligen Absorptionsbanden von Benzodipyrrolen und Isoindolen fällt mit ca. 45 nm bei den anderen (Mero)Cyaninen kleiner aus als bei **141/140** (60 nm).

2.3.2 Cyclovoltammetrie

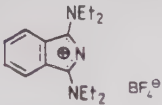
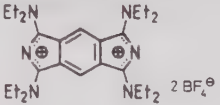
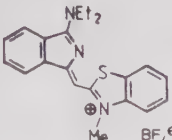
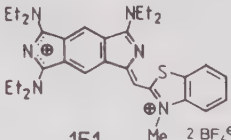
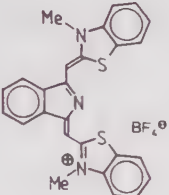
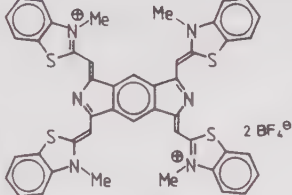
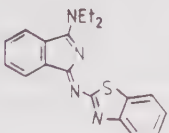
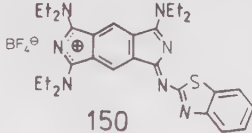
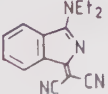
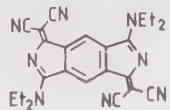
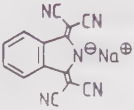
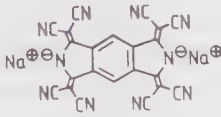
Über das Redoxverhalten von s-Indacenen ist bis heute nur wenig bekannt. Indacenradikalkationen oder -dikationen sind in der Literatur nicht beschrieben.

Das farblose, luftempfindliche Dianion des Indacens läßt sich durch Birch-Reduktion des Neutralkörpers **4** mit Natrium in flüssigem Ammoniak herstellen^{28a}. Edlund^{58a} erhielt das Dianion **4**²⁻ durch Deprotonierung des Dihydro-s-indacens mit Butyllithium. Versuche, das Radikalanion oder Dianion elektrochemisch zu generieren, wurden bisher nicht unternommen.

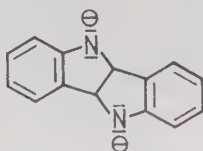
Hünig^{167a} beschritt den umgekehrten Weg und synthetisierte das Indoloindol **123** und das Indolocarbazol **134** durch Oxidation der entsprechenden Dianionen mit Bleidioxid.

Nach cyclovoltammetrischen und polarographischen Messungen zeigen die Dianionen **123**²⁻ und **134**²⁻ ein unterschiedliches Oxidationsverhalten^{167a}. Bei der Oxidation von **134**²⁻ werden zwei Einelektronenübergänge beobachtet, im Fall von **123**²⁻ konnte nur

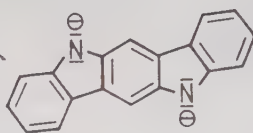
Tabelle 41: Längstwellige Absorptionsmaxima von (Mero)Cyaninen

 140	375 (3.84)	 141	440 (3.99)
 142	516 (4.61)	 143	547 (4.45)
 144	625 (4.87)	 145	650 (4.64)
 146	448 (3.97)	 147	505 (4.13)
 148	455 (4.07) 499 (2.95)	 149	518 (4.28)
 150	500 (4.48)	 151	543 (4.50)

die Oxidationsstufe zum Radikalanion nachgewiesen werden. Eine elektrochemische Reduktion von **123** wurde wahrscheinlich aufgrund der Schwerlöslichkeit der Verbindung^{167a} nicht versucht.



123²⁻



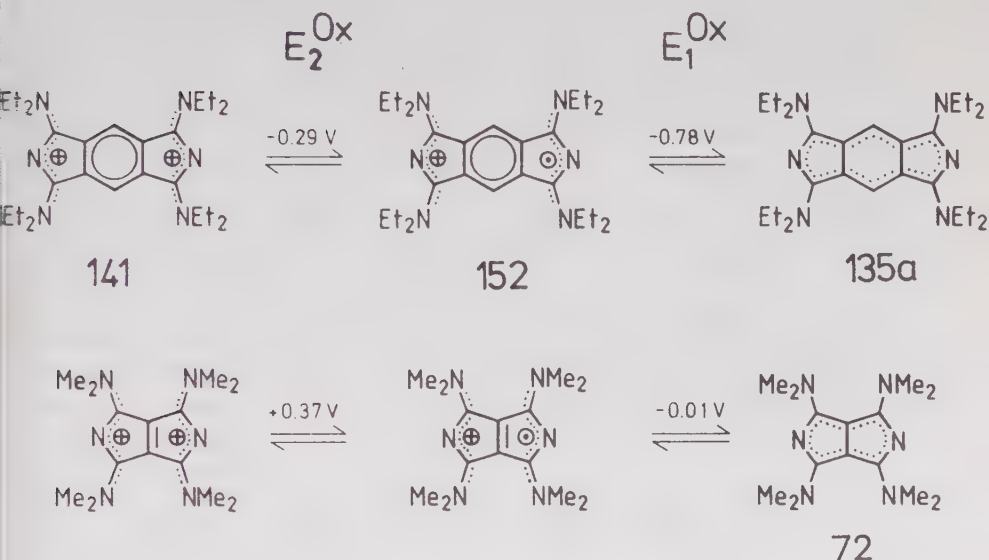
134²⁻

123 und **134** sind anionische Redoxsysteme vom "Wurster-Typ"¹¹². Tetraamino-pentalen **70** und -indacen **135a** sind kationische Redoxsysteme vom inversen Wurster-Typ. Sie ermöglichten erstmals die Synthese eines stabilen Pentalendikations **77** (vgl. Kap. 1.4.4) sowie stabiler Indacendikationen **141**, **144** und **152** (vgl. Kap. 2.3.1).

In Abbildung 21 sind die cyclovoltammetrisch ermittelten Redoxpotentiale des Pentalendikations **72**⁺⁺ und des Indacendikations **141** einander gegenübergestellt. Beide Systeme werden in zwei ideal reversiblen Einelektronenübergängen zum Neutralkörper reduziert. Identische Cyclovoltammogramme liefern die Neutralverbindungen **72** und **135a**.

Das mittlere Oxidationspotential [$E_m = (E_1^{Ox} + E_2^{Ox})/2$] des Indacensystems ist gegenüber dem entsprechenden Potential des Pentalensystems um 0.7 V kathodisch verschoben. Eine Erklärung hierfür könnte die größere Stabilität des Indacendikations aufgrund der besseren Ladungstrennung sein (vgl. Ergebnisse in Kap. 2.3.1). Auf der anderen Seite ist die Neutralverbindung **135a** wesentlich instabiler als das Pentalen **72**. Nach der HMO-Rechnung¹⁸⁴ hat **135a** ein sehr hochliegendes HOMO (0.141 β) und sollte somit ein starkes Reduktionsmittel sein. Anhand der Grenzorbitale (s. Abb. 4) läßt sich dies anschaulich herleiten. Während im "perstabilisierten" **72** die vier Aminoreste in erster Linie die Energie des LUMO anheben, führt die Donorsubstitution in 1,3,5,7-Stellung beim s-Indacen zu einer starken Anhebung von LUMO und HOMO (a_u).

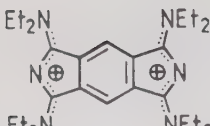
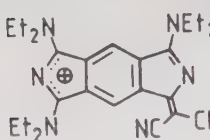
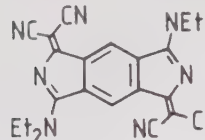
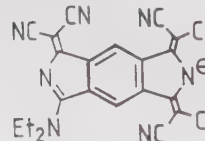
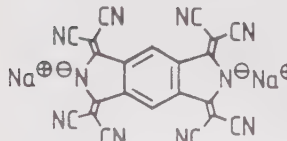
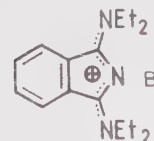
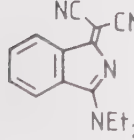
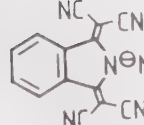
Abbildung 21: Oxidationspotentiale E_1^{Ox} und E_2^{Ox} von Tetra-aminoindacen **135a** und Tetraminopentalen **72** ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$, Goldelektrode vs. Ag/Ag^+)



Beide Effekte, der Stabilitätsgewinn des Dikations **141** im Vergleich zu $\mathbf{72}^{++}$ und der Stabilitätsverlust des Neutralkörpers **135a** relativ zu **72**, zielen in dieselbe Richtung (**135a** wird leichter oxidiert, E_m wird kathodisch verschoben). Berechnet man nach Hünig¹⁰⁴ die Semichinonbildungskonstanten (K_{SEM}) der beiden Radikalkationen, so ergibt sich für **152** ($K_{\text{SEM}} = 2.0 \cdot 10^8$) eine etwas größere Stabilität als für $\mathbf{72}^{+\cdot}$ ($K_{\text{SEM}} = 2.8 \cdot 10^6$).

Auch die Merocyanine und Oxonole **146** bis **149** lassen sich zu Indacenderivaten reduzieren (s. Tab. 42). Erstaunlicherweise kann selbst das Dianion **149** noch zwei weitere Elektronen aufnehmen. Es entsteht das Tetraanion **153**. Alle in Tabelle 42 aufgeführten Redoxvorgänge sind reversibel. Aufgrund der Schwerlöslichkeit von **148** und **149** wurden die Cyclovoltammogramme in Dimethylformamid aufgenommen. Die Verbindungen werden in der Reihenfolge **141**, **146**, **147**, **148** und **149** zunehmend schwerer reduziert. Der Dicyano-

Tabelle 42: Redoxpotentiale der (Mero)Cyanine **140**, **141**, **145-149**
(DMF/Bu₄N⁺PF₆⁻, Goldelektrode vs. Ag/Ag⁺)

			E_1	E_2
	2 BF ₄ ⁻	141	-0.11 V	-0.56 V
	BF ₄ ⁻	146	-0.23 V	-0.68 V
		147	-0.31 V	-0.77 V
		148	-0.40 V	-0.85 V
		149	-0.52 V	-0.97 V
	BF ₄ ⁻	140	-0.77 V	
			-0.86 V	
		145	-0.95 V	

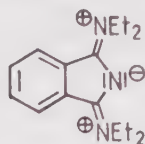
methylenrest ist erwartungsgemäß ein schwächerer Akzeptor als der Diethyliminiumrest. Die gleiche Abstufung: Cyanin - Merocyanin - Oxonol wird auch beim Isoindolsystem beobachtet (s. Tab. 42). Bemerkenswert ist, daß das Redoxpotential pro Austausch eines Iminorestes gegen einen Dicyanomethylenrest um jeweils den gleichen Betrag (0.2 V) kathodisch verschoben wird.

Geht man zum ("doppelten") Diazaindacensystem über, so bewirkt die Substitution von zwei Diethyliminiumresten (eines im rechten und eines im linken Cyaninteil) wiederum eine Verschiebung des Redoxpotentials um 0.2 V.

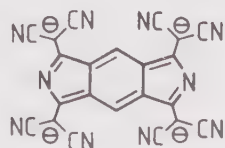
Schreibt man das Cyanin **141** und das Merocyanin **147** in den lokalisierten Strukturen **141a** bzw. **147a**, so läßt sich die regelmäßige Änderung des Redoxpotentials beim Übergang von **141a** zu **147a** und weiter zu **149** anschaulich erklären. Die Struktur des Pyromellitsäureimiddianions ist Cyanin **141a**, Merocyanin **147a** und Oxonol **149** gemeinsam. In **147a** sind zwei, in **149** alle vier Diethyliminium-Einheiten durch die neutralen Dicyanomethylen-einheiten ersetzt.

Beim Isoindolyliumsalz **140** wurde die Möglichkeit einer lokalisierten Struktur gemäß Formel **140a** ausführlich diskutiert^{176,178}.

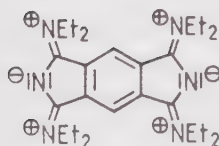
Die Redoxpotentiale der "Pyromellitsäureimide" **141a**, **147a** und **149** sind sehr ähnlich wie die der entsprechenden "Phthalimide" (s. Tab. 42). Wie in Kapitel 2.3.1 angedeutet, scheint die Kopplung der beiden Cyanin-, Merocyanin- und Oxonol-Einheiten in **141**, **147** und **149** schwach zu sein.



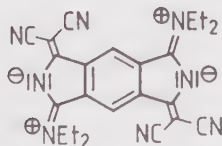
140a



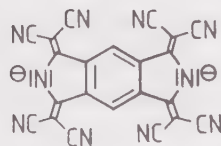
153



141a



147a



149

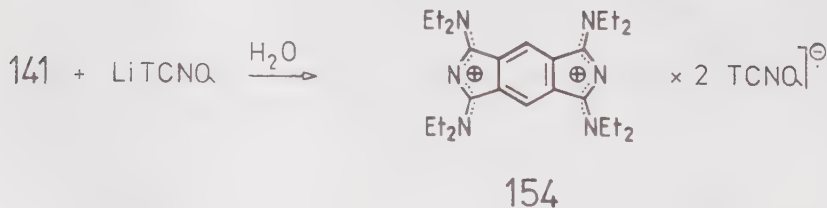
2.3.3 Indacenradikalkation 152

Abbildung 20 zeigt das Elektronenspektrum des Radikalkation 152, das in Tetrahydrofuran-Lösung unter Sauerstoffausschluß einige Stunden stabil ist. Nach den berechneten K_{SEM} -Werten ergibt sich für das Radikalkation 152 eine größere Stabilität als für die Radikalkationen der Tetraaminopentalene 70 und 72 (s. Kap. 1.4.4 und 2.3.2).

Wie in Kapitel 1.4.4 beschrieben, erhält man durch Vereinigung von Tetramorpholinopentalen 70 und TCNQ in Acetonitril einen 1:1 Komplex (79a), der laut Elektronenspektrum das Radikalkation 78 enthält.

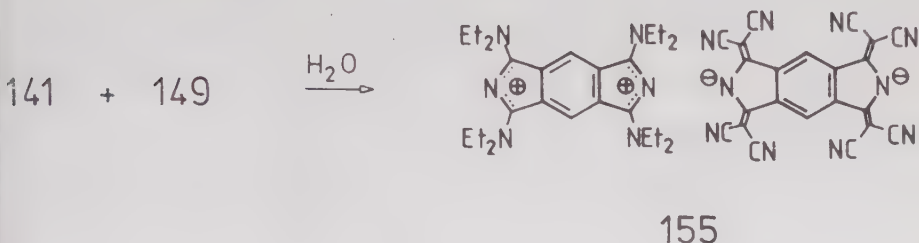
Das Indacenradikalkation 152 sollte in Form komplexer Salze in gleicher Weise erhalten werden. Aufgrund der Empfindlichkeit des Tetraaminoindacen 135a wurde die Oxidation mit TCNQ bisher nicht versucht. Außerdem ist 135a ein starkes Reduktionsmittel (s. Kap. 2.3.2) und kann aufgrund der relativen Potentiallagen mit TCNQ gleich zum Dikation oxidiert werden.

Geht man umgekehrt vor und setzt das Dikation 141 mit Lithium-TCNQ in Wasser um, so fallen schwarzgrüne Nadeln des Komplexes 154 aus (spektroskopische Daten s. Tab. 43). Im Elektronenspektrum von 154 sind die charakteristischen Banden von 152 (800 und 880 nm) nicht zu erkennen. Wie erwartet, findet mit Lithium-TCNQ lediglich ein Anionenaustausch ($TCNQ^-$ vs. BF_4^-) statt.



Vereinigt man die wäßrigen Lösungen von 141 und 149, so fällt der rote 1:1-Komplex 155 aus (spektroskopische Daten s. Tab. 43). 155 liegt überwiegend als Dikation-Dianion-Salz vor. Das Elektronenspektrum von 155 zeigt jedoch zwei schwache Banden bei 800 und 880

nm, was für eine partielle Reduktion von **141** zu **152** spricht. Dies ist erstaunlich, denn das Dianion **149** sollte aufgrund cyclovoltammetrischer Messungen eher ein Elektronenakzeptor sein.



Cyclovoltammetrisch ermittelte Redoxpotentiale sind eine ideale Richtschnur für die gezielte Synthese von leitfähigen Charge-Transfer-Komplexen, Radikalkationen oder -anionen¹⁸⁵.

Anhand der Redoxpotentiale in Tabelle 42 läßt sich verstehen, daß durch Vereinigung von **135a** mit **147** der Komplex **156** (spektroskopische Daten s. Tab. 43) entsteht, der überwiegend Radikalkation **152** und Radikalanion **147⁻** enthält.

Das Elektronenspektrum von **156** zeigt intensive Banden des Radikalkations **152**. Ferner taucht eine neue Bande bei 656 nm auf, die dem Radikalanion von **147** zugeordnet werden kann. Die Pulverleitfähigkeit¹¹⁸ von **156** beträgt $8 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

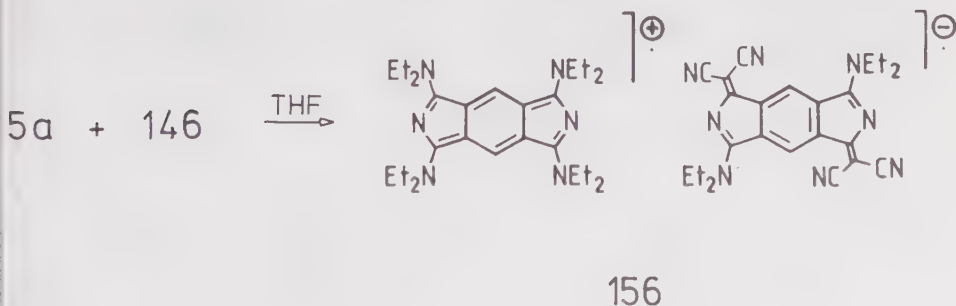


Tabelle 43: Spektroskopische Daten von 154-156

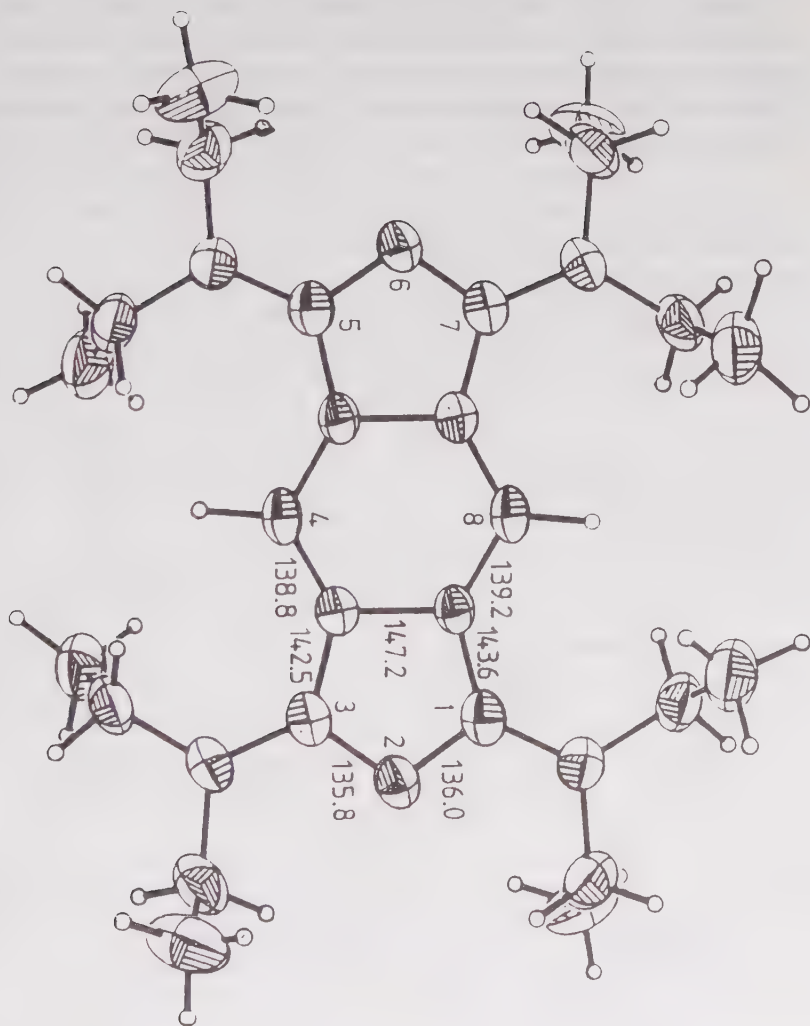
Verb.	Pulverleitf. σ [$S \cdot cm^{-1}$]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
154	$1.9 \cdot 10^{-8}$	2194 2183 2151 1585	259 (4.56); 267 sh; 352 (4.40); 396 sh; 408 (4.77); 420 (4.79); 433 sh; 664 (4.15); 679 (4.22); 728 sh; 743 (4.67); 761 (4.60); 824 sh; 842 (4.91) (CH_3CN)
155	$3.4 \cdot 10^{-13}$	2205 1587	347 sh; 362 (4.83); 394 (4.59); 419 (4.56); 518 (4.58); 545 sh; 796 sh; 880 (3.47) (DMF)
156	$8 \cdot 10^{-6}$	2214 2185 1545	358 (4.50); 371 (4.44); 391 (4.27); 447 (4.24); 476 (4.24); 510 (4.17); 604 (3.84); 656 (3.81); 793 (4.06); 875 (4.45) (Aceton)

2.3.4 Röntgenstrukturanalysen von 135a und 141

Die Röntgenstrukturanalyse von 135a wurde von U. Nagel^{184,194} durchgeführt. Geeignete Kristalle ließen sich durch Extraktion mit n-Pentan gewinnen.

Die Substanz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c [$a = 27.03(2)$, $b = 11.027(6)$, $c = 9.183(5)$ Å, $\beta = 106.31(4)^\circ$; $Z = 4$, $d_r = 1.109$ g/cm³]. Die Aufnahmetemperatur betrug etwas unter 0°C; bei $\approx -50^\circ C$ wurde eine Phasenumwandlung vom monoklinen zum orthorombischen System beobachtet. Von 2254 unabhängigen Reflexen wurden 1284 mit $(I) \geq 2\sigma(I)$ als beobachtet eingestuft. Die Verfeinerung konvergierte bei $R = 0.066$.

Abbildung 22 zeigt die ermittelte räumliche Anordnung mit der Angabe einiger ausgewählter Bindungslängen¹⁹⁴. Abgesehen von den Methylgruppen ist 135a planar gebaut. Die Winkelsumme der C-N-C-Bindungswinkel beträgt 359.8° (vgl. 72: 350.8°). Die Stickstoffatome der Diethylaminogruppen sind folglich sp^2 -hybridisiert. Die semicyclischen C-N-Bindungen sind mit durchschnittlich 136.5 pm etwas kürzer als diejenigen in 72 (137.0 pm) und haben daher einen höheren Doppelbindungscharakter. Dies spricht für eine Beteiligung der dipolaren Struktur 135b am Grundzustand (vgl. Kap. 2.3.1).

Abbildung 22: ORTEP-Darstellung¹⁹⁴ von 135a

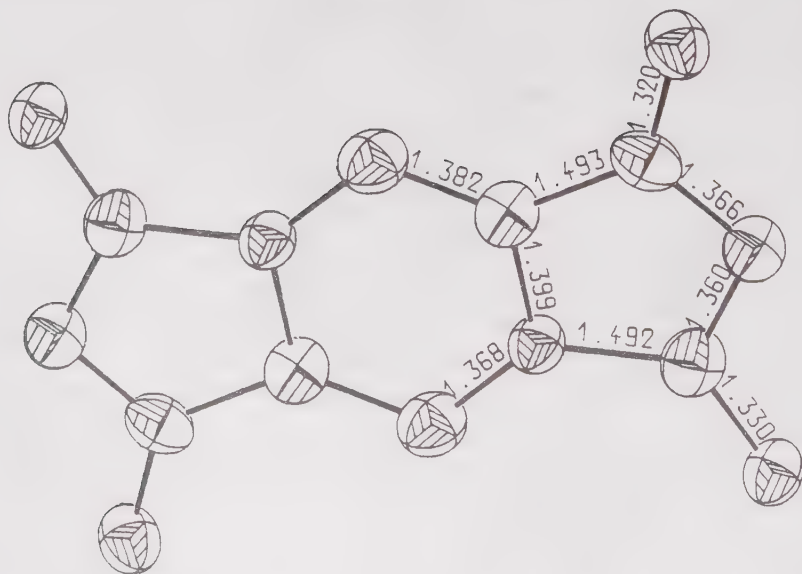
Die Röntgenstrukturanalyse des Dikation **141** wurde von K. Polborn¹⁸⁶ durchgeführt. Die Elementarzelle von **141** gehört dem monoklinen System an (Raumgruppe: $P2_1/n$).

[$a = 13.396$, $b = 8.403$, $c = 14.344$ Å, $\beta = 106.177$; $Z = 4$]

Von 2342 Reflexen wurden 1916 gewertet. Die Strukturverfeinerung erfolgte bis zu einem R-Wert von 10.9%.

In Abbildung 23 sind ausgewählte Bindungslängen von **141** aufgeführt. Erwartungsgemäß sind die C-N-Bindungen zwischen Ringsystem und Aminogruppen im Dikation **141** gegenüber denen der Neutralverbindung **135a** deutlich verkürzt.

Abbildung 23: ORTEP-Darstellung von **141**



2.3.4.1 Bindungszustand

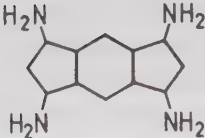
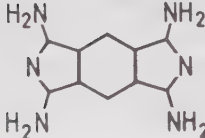
Wie in der Einleitung angedeutet, ist die Frage nach dem Bindungszustand im s-Indacen (**4**) keinesfalls geklärt²⁹. Nach Nakajima¹⁸³ hat die Struktur mit C_{2h} -Symmetrie ein Energieminimum bei $k_{\min} = 0.59$ (Energieminimumsmethode^{183b}). Demnach sollte **4** Bindungsalternanz zeigen. Berechnungen mit dem MINDO\3-Verfahren sagen für die Valenzisomerisierung in **4** eine Energiebarriere von ca. 10 kcal/mol voraus³⁰, was ebenfalls für eine Struktur mit C_{2h} -Symmetrie spricht. Heilbronner²⁹ erwähnt in einer kürzlich erschienenen Arbeit, daß für die Diskussion des Bindungszustands in π -Systemen die nach dem HMO-Verfahren berechneten Doppelbindungslokalisierungsparameter " $\lambda_{\max}$ " besser geeignet seien. Für **4** wurde der Parameter $\lambda_{\max} = 1.57$ ermittelt, der nur knapp unter dem Grenzwert $\lambda_{\text{crit}} \approx 1.7$ liegt. Nach dieser Ableitung sollte das π -System in **4** delokalisiert sein (D_{2h} -Symmetrie). **4** konnte nicht kristallin erhalten werden, sodaß eine experimentelle Prüfung der theoretischen Aussagen bisher nicht möglich war.

Das von Hafner³⁰ vor kurzem vorgestellte 1,3,5,7-Tetratert-butyl-s-indacen **15** sollte nach verschiedenen Rechenmethoden (MINDO\3-Methode³⁰, $\lambda_{\max} = 1.38$ ²⁹) D_{2h} -Symmetrie aufweisen. Dies wurde jetzt auch durch eine Tieftemperatur-Kristallstrukturanalyse bestätigt¹⁴⁵.

In der oben zitierten Arbeit stellt Heilbronner²⁹ heuristische Regeln auf. Demnach sollen Substituenten, die den HOMO-LUMO-Abstand in **4** verkleinern, die Lokalisierungstendenz verstärken. Diese Regel gilt strenggenommen nur für induktiv wirksame Substituenten; sie wurde jedoch auch auf konjugative Störungen angewendet.

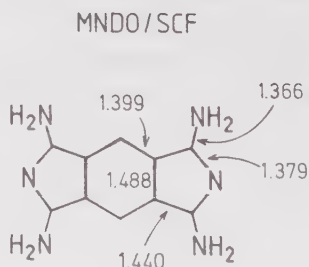
Beim Diazaindacen **135a** liegt nun der interessante Fall vor, daß der HOMO-LUMO-Abstand gegenüber dem von **4** verkleinert ist (s. Kap. 2.3.1). Dennoch weisen die in Tabelle 44 aufgeführten $\lambda_{\max}$ -Werte¹⁸⁴ auf eine Verringerung der Lokalisierungstendenz hin.

Tabelle 44: Doppelbindungslokalisierungsparameter¹⁸⁴ $\lambda_{\max}$

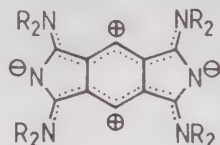
	neutral	+ •	+ +
	[1.573]	—	—
	1.178	1.078	1.432
	1.357	1.698	2.773
	1.218	0.925	1.063

In Abbildung 24 sind die nach dem MNDO-Verfahren¹⁸⁴ berechneten Bindungslängen gezeigt. Auch sie stehen mit einer delokalisierten Struktur mit D_{2h} -Symmetrie in Einklang.

Die mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelten Bindungslängen (s. Abb. 21) stimmen weitgehend mit den berechneten sowie mit den in tert-Butylindacen **15**¹⁴⁵ gemessenen Resultaten überein. Für **135a** ist demnach ebenfalls eine delokalisierte Struktur anzunehmen. Eine Tieftemperatur-Kristallstrukturanalyse dürfte aufgrund der beobachteten Phasenumwandlung bei -50°C schwer durchführbar sein.

Abbildung 24: Berechnete⁸⁹ Bindungs-
längen von **135a**

Wie bereits erwähnt, stellt **135a** insofern ein Kuriosum dar, als trotz Verkleinerung des HOMO-LUMO-Abstands der Trend zur Doppelbindungslokalisierung verringert wird. Eine mögliche Erklärung könnte die Beteiligung der Grenzstruktur **135b** am Grundzustand sein. Aminogruppen sind induktiv und mesomer wirksame Substituenten, sie begünstigen die Doppelbindungsdelokalisierung in $(4n)\pi$ -Systemen durch eine "Erweiterung" der Mesomerie im Sinne dipolarer Grenzstrukturen (s. **135b**).



135b

Schließlich seien die Arbeiten von Glidewell und Lloyd⁵⁷ erwähnt, die den Bindungszustand im s-Indacendikation untersuchten. Im Gegensatz zum Indacendianion, bei dem berechnete Bindungsordnungen⁵⁷ und gemessene ^1H -NMR-Spektren⁵⁸ einen delokalisierten 14π -Perimeter anzeigen, sollte das Indacendikation gemäß der Bindungsordnungen⁵⁷ Bindungslokalisierung ($2\pi + 6\pi + 2\pi$) zeigen (vgl. Abb. 5, s. Einleitung).

Die von H.-U. Wagner⁸⁹ für **135⁺⁺** berechneten π -Ladungsdichten sind in Abbildung 25 zu sehen. Auch hier sprechen die Resultate für eine Struktur mit D_{2h} -Symmetrie und Bindungslokalisierung in ein $(2\pi + 6\pi + 2\pi)$ -System.

Die Struktur wird auch durch spektroskopische Daten gestützt. Das Elektronenspektrum wurde in Kap. 2.3.1 diskutiert, ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten sind in Abbildung 26 zusammengefaßt. Wie im Isoindolyliumsalz **140** ist die positive Ladung überwiegend im Cyaninteil lokalisiert.

Anschaulich demonstriert dies die Röntgenstrukturanalyse von **141** (s. Abb. 23). Die Bindungen zwischen Cyanineinheit und Benzolring sind mit 1.493 pm gegenüber den entsprechenden Bindungen in **135a** (1.436 pm) deutlich aufgeweitet. Gleichzeitig werden für die beiden transannularen Bindungen C3a-C8a und C4a-C7a von 1.472 auf 1.399 pm stark verkürzt.

Abbildung 25: Berechnete π -Ladungsdichten für Tetraamino-2,6-diaza-s-indacen

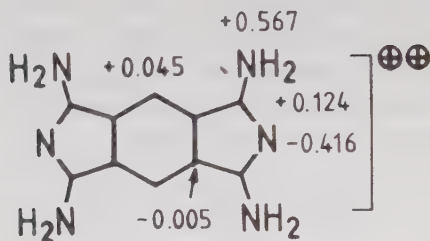
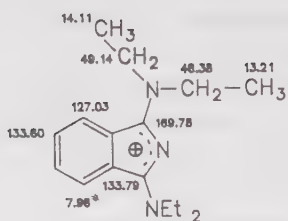
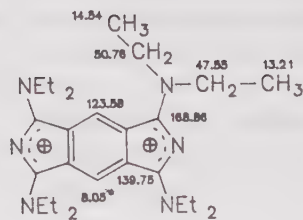


Abbildung 26: ^1H -NMR*- und ^{13}C -NMR-Daten von 140 und 141



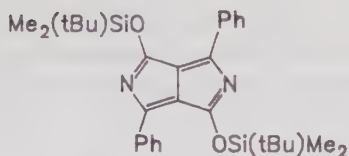
140



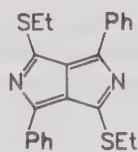
141

C Zusammenfassung

1. Ausgehend von 3,6-Diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4(2H,5H)-dion (40) sind die ersten Diazapentalene (43, 52) einfach zugänglich.

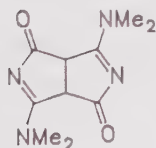


43

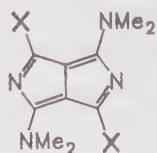


52

2. Ein allgemeines Syntheseprinzip zur Herstellung von Diazapentalenen ist die Umsetzung von Bernsteinsäurediamid mit Amidacetalen. Tetramethylharnstoffdiethylacetal beispielsweise liefert das farblose 3,6-Bis(dimethylamino)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4(3aH,6aH)-dion 55, einen geeigneten Baustein zur Synthese tetradonorsubstituierter Diazapentalene wie 3,6-Diethoxy- und 3,6-Dimethylthio-1,4-bis(dimethylamino)pyrrolo[3,4-c]pyrrol (62, 74a) sowie Tetrakis(dimethylamino)pyrrolo[3,4-c]pyrrol (72).



55

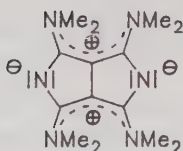


62 : X = OEt

74a: X = SMe

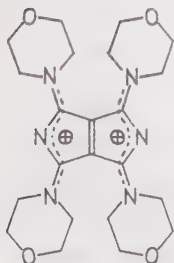
72 : X = NMe₂

3. Die donor-akzeptorsubstituierten Pentalene sind stabile, kristallisierte Verbindungen. Donorreste in 1,3,4,6-Stellung bewirken eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligsten Bande im Elektronenspektrum. Die gelborange Farbe des Tetraaminopentalen 72 läßt sich mit dem Modell zweier gekoppelter Trimethincyanine gemäß Formel 72a verstehen.

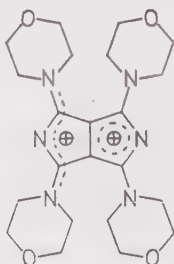


72a

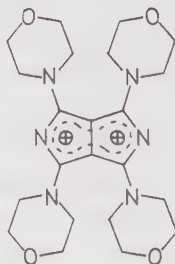
4. Die tetradonorsubstituierten Diazapentalene fluoreszieren in Lösung schwach. Durch Säurezugabe steigt die Intensität der Emissionsbanden stark an.
5. Cyclovoltammetrischen Messungen zufolge lassen sich die Diazapentalene reversibel zu Radikalkationen und Dikationen oxidieren. Bemerkenswert ist, daß die elektronenreichen Verbindungen auch zu Radikalanionen, im Fall der Diarylpentalene (52, 69) sogar zu Dianionen reduziert werden können. Die ermittelten Potentialdifferenzen $E_1^{\text{Ox}} - E_1^{\text{Red}}$ lassen sich mit den Anregungsenergien $E_{h\nu}$ korrelieren.
6. Durch Oxidation von Tetramorpholinopentalen (70) mit Trityltetrafluoroborat konnte erstmals ein Pentalendikation (77) isoliert werden. Es zeigt nach der MNDO-Rechnung Bindungslokalisierung gemäß Formel 77 ($2\pi + 2\pi + 2\pi$). Die rotviolette Farbe deutet darauf hin, daß Strukturen wie Pyrrolkation 77a ($4\pi + 2\pi$) und Pyrrolopyrroldikation 77b (6π) eine Rolle spielen.



77

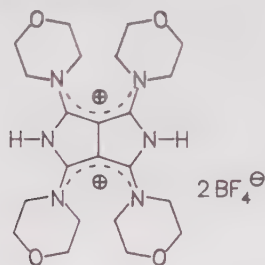


77a

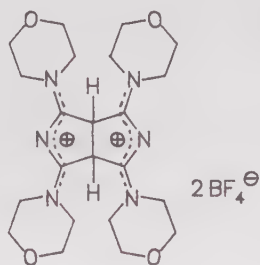


77b

7. Durch Oxidation der tetradonorsubstituierten Diazapentalene mit TCNQ werden 1:1-Komplexe erhalten, die Radikalkation-anteile der Donorkomponente aufweisen. Die Pulver-leitfähigkeiten dieser Komplexe liegen mit $10^{-3} - 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ im Bereich von Halbleitern.
8. Die Tetraaminopentalene (70, 72) sind relativ starke Basen. Für 72 wurde ein ähnlich hoher pK_a -Wert gemessen wie für den Protonenschwamm. Die Protonierung von 70 und 72 erfolgt allerdings nicht an den Dialkylaminogruppen, sondern an den Ring-N-Atomen. 70 reagiert mit Protonensäuren zu einem gelben NH-Salz (85), das bei höheren Temperaturen in ein farbloses CH-Salz (86) umlagert.



85

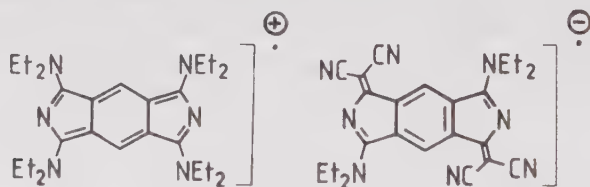


86

9. Nach dem ^{13}C -NMR-Spektrum und der Röntgenstrukturanalyse hat Tetrakis(dimethylamino)-2,5-diazapentalen (72) eine delokalisiertes π -System; die ermittelte Struktur hat D_{2h} -Symmetrie. 72 stabilisiert sich durch Mesomerie zwischen den vier möglichen Grenzstrukturen und stellt damit das erste "aromatische" Pentalenderivat dar. Gestützt wird diese Vorstellung durch theoretische Berechnungen. Die positive Resonanzenergie (DRE), der im Vergleich zum Grundkörper 1 doppelt so große HOMO-LUMO-Abstand und ein " λ_{max} "-Wert von nur 0.97 weisen in die Richtung eines durch Donor-Akzeptorsubstituenten stabilisierten, delokalisierten und in diesem Sinne "aromatischen" $(4n)\pi$ -Systems.

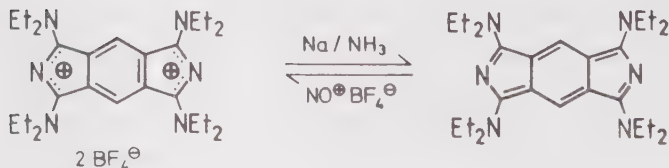
10. Das 1,3,5,7-Tetrakis(diethylamino)-2,6-diaza-s-indacendikation (**141**) läßt sich in nur zwei Stufen ausgehend von Pyromellitsäurediimid gewinnen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum und die Röntgenstrukturanalyse belegen die von der Theorie vorhergesagte Bindungslokalisierung ($2\pi + 6\pi + 2\pi$) im Sinne eines Benzolrings mit zwei ankondensierten Cyanineinheiten. Der Vergleich mit einem entsprechenden Isoindolyliumsalz (**140**) zeigt, daß die Kopplung der beiden Cyaninteile nur schwach ist.

141 stellt ein zweistufiges, reversibles Redoxsystem vom inversen Wurster-Typ dar. Charakteristisch für diese Systeme ist die erhöhte Stabilität der Radikalkationstufe. Das Radikalkation von **141** läßt sich in Lösung nachweisen und in Form eines salzartigen Charge-Transfer-Komplexes (**156**) isolieren.



156

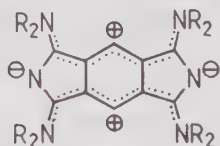
11. Durch Reduktion von **141** mit Natrium in flüssigem Ammoniak wurde ein neuer Zugang zu s-Indacenderivaten eröffnet. Das tiefblaue 1,3,5,7-Tetrakis(diethylamino)benzo[1,2-c:4,5-c']-dipyrrol (**135a**) ist luftempfindlich und läßt sich mit Nitrosyltetrafluoroborat gezielt wieder zu **141** oxidieren.



141

135a

12. Die Röntgenstrukturanalyse weist **135a** als planares Molekül mit D_{2h} -Symmetrie aus. Dies kann als Beleg für die von der Theorie (" λ_{max} " = 1.22) geforderte Bindungsdelokalisierung angesehen werden. Bei **135a** liegt der interessante Fall vor, daß trotz Verkleinerung des HOMO-LUMO-Abstands der Trend zur Bindungslokalisierung abnimmt. Eine mögliche Erklärung dürfte die Beteiligung einer dipolaren Grenzstruktur (**135b**) am Grundzustand sein. Für **135b** spricht auch das Elektronenspektrum: mit dem Modell zweier Pentamethincyanine, die in 2- und 4-Position miteinander gekoppelt sind, kann die blaue Farbe von **135** erklärt werden.



135b

D. Experimenteller Teil

Analytik

^1H -NMR-Spektren: Varian EM 360 (60 MHz), Bruker WP 80 (80 MHz).

^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WP 80 (20.15 MHz).

Alle NMR-Spektren wurden gegen Tetramethylsilan als internen Standard gemessen.

IR-Spektren: Perkin-Elmer 125, Bruker IFS 45.

UV/Vis-Spektren: Zeiss DMR 10, Perkin-Elmer, Modell Lambda 3.

Fluoreszenz-Spektren: Perkin-Elmer 3000.

Massenspektren: AEJ, MS 902.

Cyclische Voltammetrie: Bioanalytical Systems Inc., CV-1B.

Schmelzpunkte: Büchi SMP-20, Reichert Thermovar BHT; die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität München.

Allgemeine experimentelle Hinweise

Die Versuche mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in ausgeheizten Geräten unter Schutzgas durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardvorschriften¹⁸⁷ absolutiert.

Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.

Dünnschicht-Chromatographie (DC): DC-Alufolie (Kieselgel 60 F_{254} ; Merck) oder POLYGRAM ALOX N/UV₂₅₄ (0.2 mm Aluminiumoxid) der Firma Machery & Nagel.

Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (0.063-0.200 mm; Merck) oder Aluminiumoxid 90 (Aktivitätsstufe II-III nach Brockmann, 0.063-0.200 mm; Merck); Säulengröße (Füllhöhe/Durchmesser: 35/2, 50/3, 60/5), je nach Menge der zu trennenden Substanzen.

Wurden bei den verwendeten Ausgangsverbindungen keine Literaturzitate im allgemeinen oder experimentellen Teil angegeben, sind die Chemikalien im Handel erhältlich.

1. 3-Dimethylamino-2-azapentalen-1(2H)-thion (36)

70 ml wasserfreies Pyridin wurden bei 0°C mit Schwefelwasserstoff gesättigt, sodann 3.3 g (12 mmol) des Azapentalenium-Salzes 35⁶⁰ zugegeben. Nach 5 stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde mit 100 ml Ether versetzt. Aus der tiefroten Lösung fiel ein violetter Festkörper aus, der abgetrennt und aus Acetonitril umkristallisiert wurde. Ausb. 1.5 g (70%); violette Nadeln, Schmp. 310°C.

$C_9H_{10}N_2S$	Ber.	C 60.64	H 5.65	N 15.72	S 17.99
(178.3)	Gef.	C 60.45	H 5.57	N 15.57	S 18.00

2. 1-Dimethylamino-3-ethylthio-2-azapentalen (37)

0.54 g (3 mmol) 36 wurden in 70 ml wasserfreiem Aceton gelöst und die Lösung mit 1.5 g (11 mmol) Kaliumcarbonat sowie 0.65 ml (8 mmol) Ethyliodid 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung verfärbte sich grün. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, der Rückstand mit Ether digeriert und anschließend filtriert. Aus dem Filtrat fielen dunkelgrüne Kristalle aus. Ausb. 0.4 g (72%); Schmp. 92°C (aus n-Hexan).

$C_{11}H_{14}N_2S$	Ber.	C 64.04	H 6.84	N 13.58	S 15.54
(206.3)	Gef.	C 64.31	H 6.90	N 13.78	S 15.58

3. 1-Dicyanmethylen-3-dimethylamino-1,2-dihydro-2-azapentalen (38)

Eine Lösung von 0.15 g (0.7 mmol) 37 und 0.1 g (1.5 mmol) Malononitril in 5 ml Acetonitril wurden 30 min. lang auf 50°C erhitzt. Die Lösung verfärbte sich von braun nach rotbraun. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der violette Rückstand an Kieselgel mit Essigester chromatographiert. Ausb. 0.1 g (65%); dunkelrote feine Nadeln, Schmp. 260°C (Zers.).

$C_{12}H_{10}N_4$	Ber.	C 68.55	H 4.79	N 26.65
(210.2)	Gef.	C 67.20	H 4.77	N 26.66

4. **2,5-Dibenzyl-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4(2H,5H)-dion**
(**42ac**)

2.88 g (10 mmol) **40a** und 0.5 g (21 mmol) Natriumhydrid wurden in 100 ml wasserfreiem Dimethylformamid suspendiert. Nach 1 stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde zu der rotviolettten Lösung 2.4 ml (20 mmol) Benzylbromid getropft, die Mischung 3 h lang gerührt, anschließend der leuchtend orange Niederschlag abgesaugt und mit Ethanol gewaschen. Ausb. 3.6 g (76%); Schmp. 290°C (aus Ethanol).

$C_{32}H_{24}N_2O_2$	Ber.	C 82.03	H 5.16	N 5.98
(468.6)	Gef.	C 81.15	H 5.12	N 5.91

5. **1,4-Bis(dimethyltert-butylsilyloxy)-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol** (**43**)

1.44 g (5 mmol) **40a** wurden mit 0.25 g (10 mmol) Natriumhydrid 1 h lang in wasserfreiem Dimethylformamid gerührt. Sodann wurden 1.5 g (10 mmol) Dimethyltert-butylchlorsilan spatelweise zugegeben. Der Niederschlag wurde über eine Stickstoffritze abgesaugt und mit n-Hexan extrahiert. Ausb. 0.8 g (15%); braunrote Nadeln, Schmp. 197-198°C (aus n-Hexan).

$C_{30}H_{40}N_2O_2Si_2$	Ber.	C 69.72	H 7.80	N 5.42
(516.8)	Gef.	C 69.93	H 7.77	N 5.64

6. **1-Chlor-4-cyan-6-N,N'-diethylanilino-3,6-diphenyl-2-azafulven**
(**44b**)

1.8 g (6.3 mmol) **40a**, 2.6 g (12.5 mmol) Phosphorpentachlorid, 25 ml Phosphoroxidchlorid und 2.6 ml (19 mmol) Diethylanilin wurden 2 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Phosphoroxidchlorid wurde i. Vak. abdestilliert, der violettrote Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und die Lösung mit Wasser neutralgewaschen. Es trat ein Farbumschlag von rot nach blau auf. Die Lösung wurde auf wenig Aluminiumoxid aufgezogen und an Aluminiumoxid chromatographiert. Als Eluent diente

Essigester/Cyclohexan (1:1). Ausb. 1.5 g (54%); blaue Kristalle mit goldenem Oberflächenglanz, Schmp. 185°C.

$C_{28}H_{24}ClN_3$	Ber.	C 76.78	H 5.52	N 9.59	Cl 8.09
(437.2)	Gef.	C 76.82	H 5.60	N 9.39	Cl 7.83

7. 4-Cyan-6-N,N'diethylanilino-3,6-diphenyl-1-pyrrolidino-2-azafulven (46)

0.6 g (1.3 mmol) **44** wurden mit 1 ml Pyrrolidin und 20 ml Chloroform 30 min. lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Lösung verfärbte sich grünschwartz. Die eingeeengte Reaktionslösung wurde an Aluminiumoxid mit Chloroform chromatographiert. Ausb. 0.5 g (85%); grünschwartzes Pulver, Schmp. 188°C (aus n-Hexan).

$C_{32}H_{32}N_4$	Ber.	C 81.32	H 6.82	N 11.86
(472.6)	Gef.	C 81.18	H 6.92	N 11.64

8. 4-Chlor-3-N,N'dimethylanilino-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1(2H,3H,5H)-on (47)

Eine Lösung von 0.5 g (1.2 mmol) **44** in 10 ml Methanol wurden 6 h lang mit 10 ml 30proz. Natronlauge unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert und der feste Rückstand aus Chloroform/Methanol (9:1) umkristallisiert. Ausb. 0.4 g (65%); farblose Rhomben, Schmp. 185°C.

$C_{26}H_{22}ClN_3O$	Ber.	C 72.97	H 5.18	N 9.82
(427.9)	Gef.	C 71.38	H 5.74	N 8.03

9. 3,6-Diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4(2H,5H)-dithion (48a)

Zu einer Suspension von 14.4 g (50 mmol) **40a** in 80 ml HMPT wurden 16 g (36 mmol) Phosphorpentasulfid gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1h lang auf 130°C erhitzt, das Lösungsmittel i. Hochvak. abdestilliert und der Rückstand mit 100 ml Methylenchlorid versetzt. Der ausgefallene blaue Festkörper wurde abgesaugt und

mit Wasser und Methylenchlorid jeweils mehrmals gewaschen. Ausb. 13.2 g (82%); blaues Pulver, Schmp. 355°C.

$C_{18}H_{12}N_2S_2$	Ber.	C 67.47	H 3.77	N 8.74
(320.4)	Gef.	C 67.09	H 4.04	N 7.73

10. 2,4,6-Tris(3-cyanophenyl)-s-triazin (49b)

Wie unter 9. beschrieben aus 12.3 g (36.4 mmol) **40b** und 12 g (27 mmol) Phosphorpentasulfid in 100 ml HMPT. Aus der Reaktionsmischung fällt ein beiger Festkörper aus, der abgesaugt und aus Dimethylsulfoxid umgefällt wurde. Ausb. 1.6 g (17%); beiges Pulver, Schmp. >350°C.

$C_{24}H_{12}N_6$	Ber.	C 74.99	H 3.15	N 21.86
(384.4)	Gef.	C 74.75	H 3.21	N 22.04

Das Filtrat wurde wie unter 9. aufgearbeitet. Ausb. 1.5 g (11%) Thiopigment **48b**; schwarzviolett Pulver, Schmp. >350°C.

11. 2,4,6-Tri-4-pyridyl-s-triazin (49f)

Wie unter 9. beschrieben aus 2.9 g (10 mmol) **48f** und 3.1 g (7 mmol) Phosphorpentasulfid in 20 ml HMPT. Ausb. 0.9 g (43%); beiges Pulver, Schmp. >350°C.

$C_{18}H_{12}N_6$	Ber.	C 69.22	H 3.87	N 26.91
(312.3)	Gef.	C 68.86	H 3.94	N 26.73

12. 2,5-Dibenzyl-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1(2H,5H)-thion-4-on (50) und 2,5-Dibenzyl-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4(2H,5H)-dithion (51)

Eine Suspension von 1.9 g (40 mmol) **42ac** und 1.8 g (44 mmol) Lawesson-Reagens in 30 ml wasserfreiem Pyridin wurde 48 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Aus der tiefblauen Lösung fielen 0.4 g blaviolette Kristalle aus. Durch Zugabe von Methylenchlorid zum Filtrat wurden weitere 0.5 g blavioletter

Festkörper erhalten. Das Pyridin wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Methylenchlorid chromatographiert. Gesamtausbe. 1.5 g (76%); blaugviolette Kristalle (**51**), Schmp. 224°C (aus Acetonitril).

$C_{32}H_{42}N_2S_2$	Ber.	C 76.76	H 4.83	N 5.60	S 12.81
(500.7)	Gef.	C 76.58	H 4.95	N 5.40	S 12.79

Das monogeschwefelte Produkt **50** läuft langsamer als **51** und ließ sich durch Säulenchromatographie (s.o.) trennen. Ausbe. 0.1 g (5%); rotviolett Pulver, Schmp. 253°C.

13. 1,4-Bis(ethylthio)-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol (**52a**)

Eine Suspension von 6.4 g (20 mmol) **48a** und 6.9 g (50 mmol) Kaliumcarbonat in 300 ml wasserfreiem Aceton wurde mit 4.04 (50 mmol) Ethyliodid versetzt und die Mischung 24 h lang bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Cyclohexan extrahiert. Ausbe. 4.8 g (64%); violette Nadeln, Schmp. 212°C (aus Cyclohexan).

$C_{22}H_{20}N_2S_2$	Ber.	C 70.17	H 5.35	N 7.44	S 17.03
(376.6)	Gef.	C 69.94	H 5.44	N 7,27	S 17.08

14. 1,4-Bis(ethylthio)-3,6-bis(3-cyanophenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol (**52b**)

Wie unter 13. beschrieben aus 1.0 g (2.7 mmol) **48b**, 1.0 g (7 mmol) Kaliumcarbonat und 0.6 ml (7 mmol) Ethyliodid in 50 ml wasserfreiem Aceton. Ausbe. 0.25 g (21%); schwarzviolette Nadeln, Schmp. 223°C (aus Toluol).

$C_{24}H_{18}N_4S_2$	Ber.	C 67.59	H 4.25	N 13.13
(426.6)	Gef.	C 68.16	H 4.44	N 13.01

**15. 1,4-Bis(ethylthio)-3,6-bis(4-anisyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol
(52c)**

Wie unter 13. beschrieben aus 3.8 g (10 mmol) **48c**, 3.6 g (26 mmol) Kaliumcarbonat und 2,1 ml (26 mmol) Ethyliodid in 150 ml wasserfreiem Aceton. Ausb. 1.9 g (44%); violette Nadeln, Schmp. 198°C (aus Cyclohexan).

$C_{24}H_{24}N_2O_2S_2$	Ber.	C 66.03	H 5.54	N 6.42
(436.6)	Gef.	C 65.55	H 5.46	N 6.70

16. N,N',N'',N'''-Octamethylsuccinylguanidin (53a)

a) 0.55 ml (5mmol) Succinylchlorid, gelöst in 20 ml wasserfreiem Acetonitril, wurden unter Eiskühlung zu einer Lösung von 2.8 ml (23 mmol) Tetramethylguanidin in 20 ml wasserfreiem Acetonitril getropft. Die Reaktionslösung verfärbte sich dunkel. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert und der verbliebene schwarze Rückstand mit 200 ml Cyclohexan ausgekocht. Ausb. 1.0 g (67%); farblose Nadeln, Schmp. 106°C (aus Essigester).

$C_{14}H_{28}N_6O_2$	Ber.	C 53.82	H 9.03	N 26.90
(312.4)	Gef.	C 53.83	H 9.20	N 26.71

b) 1.3 g (14 mmol) Bernsteinsäurediamid wurden mit 10.4 g (27 mmol) Tetramethylharnstoffdiethylacetal¹⁸⁸ 3 h lang auf 120°C erhitzt. Nach Erkalten wurde die hellgelbe Lösung mit 50 ml Ether versetzt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt. Ausb. 1.9 g (45%).

17. N,N'-Tetramethylsuccinylbenzamidin (53b)

1.2 g (10 mmol) Bernsteinsäurediamid und 5,6 g (25 mmol) Benzamiddiethylacetal¹⁸⁹ wurden 12 h lang auf 130°C erhitzt. Der rote Niederschlag wurde abgesaugt und mit Chloroform gewaschen. Ausb. 0.9 g (31%); rote Kristalle (nach IR- und MS-Spektrum identisch mit Pigmentfarbstoff **40a**).

Aus den vereinigten Filtraten wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückgebliebene gelbe Öl wurde mit Ether digeriert und der erhaltene Festkörper aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 1.3 g (35%); beige Plättchen, Schmp. 159-160°C.

$C_{22}H_{26}N_4O_2$	Ber.	C 69.82	H 6.92	N 14.80
(378.5)	Gef.	C 70.08	H 6.92	N 14.61

18. N,N'-Tetramethylsuccinylformamidin (53d)

2.3 g (20 mmol) Bernsteinsäurediamid und 8.25 ml (40 mmol) Bis(dimethylamino)tert-butyloxymethan (Bredereck-Reagens)¹⁹⁰ wurden 4 h lang auf 120°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde mit 50 ml Ether digeriert, der farblose Festkörper abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 4.2 g (92%); farblose Nadeln, Schmp. 145°C.

$C_{10}H_{18}N_4O_2$	Ber.	C 53.08	H 8.02	N 24.76
(226.3)	Gef.	C 53.07	H 7.96	N 24.58

19. 3,6-Bis(dimethylamino)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4(3aH,6aH)-dion (55)

4.6 g (40 mmol) Bernsteinsäurediamid und 30.4 g (160 mmol) Tetradimethylharnstoffdiethylacetal¹⁸⁸ wurden 4 h lang auf 120°C erhitzt. Nach 30 min. entstand eine klare gelbe Lösung, nach weiteren 30 min. fiel ein farbloser Festkörper aus. Nach beendeter Reaktion ließ man die Suspension auf Raumtemp. abkühlen. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Ether gewaschen. Ausb. 8.6 g (97%); farblose Nadeln, Schmp. 295-296°C (aus Essigester).

$C_{10}H_{14}N_4O_2$	Ber.	C 54.04	H 6.34	N 25.21
(222.3)	Gef.	C 54.13	H 6.27	N 24.20

20. 3,6-Bis(2-dimethylaminopropen-1-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4(2H,5H)-dion (57)

1.5 g (13 mmol) Bernsteinsäurediamid und 8.6 g (53 mmol) Acetamid-diethylacetal¹⁹¹ wurden 24 h lang auf 130°C erhitzt. Überschüssiges Acetal wurde i. Vak. abdestilliert und der dunkle Rückstand mit Essigester ausgekocht. Ausb. 0.9 g (23%); rotviolett Pulver, Schmp. >350°C (aus Acetonitril).

$C_{16}H_{22}N_4O_2$	Ber.	C 63.55	H 7.33	N 18.53
(302.4)	Gef.	C 60.63	H 7.04	N 18.38

21. 3,6-Bis(dimethylamino)-2,5-dimethylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4(2H,5H)-dion (61)

0.67 g (3 mmol) **55** und 1.0 g (6.4 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat¹⁹² wurden in 15 ml wasserfreiem Methylenchlorid 2 h lang gerührt. Die Suspension wurde mit 50 ml Methylenchlorid und 50 ml 30proz. Kaliumcarbonatlösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Ausb. 0.3 g (40%); gelbe Nadeln, Schmp. 185-187°C (aus n-Hexan).

$C_{12}H_{18}N_4O_2$	Ber.	C 57.58	H 7.25	N 22.39
(250.30)	Gef.	C 57.46	H 7.18	N 22.24

22. 1,4-Bis(dimethylamino)-3,6-diethoxypyrrolo[3,4-c]pyrrol (62)

Wie unter **21.** beschrieben aus 0.67 g (3 mmol) **55** und 1.33 g (7 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat¹⁹² in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid. Ausb. 0.6 g (77%); gelbe Rauten, Schmp. 199°C (aus n-Hexan).

$C_{14}H_{22}N_4O_2$	Ber.	C 60.41	H 7.97	N 20.13
(278.4)	Gef.	C 60.22	H 7.89	N 20.31

23. 1,4-Bis(dimethylamino)-3,6-bis(dimethyltert-butylsilyloxy)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol (64)

0.67 g (3 mmol) **55** und 0.17 g (7 mmol) Natriumhydrid wurden in 5 ml wasserfreiem Dimethylformamid gerührt. Nach 15 min. wurden 1.06 g (7 mmol) Dimethyltert-butylchlorsilan zugegeben. Die Suspension verfärbte sich sofort gelb. Nach weiteren 2 h Rühren fiel ein gelber Festkörper aus. Dieser wurde mittels einer Schlenkfritte abgesaugt und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 1.35 g (74%); gelbe feine Nadeln, Zersp. 277°C (aus Pentan).

$C_{22}H_{42}N_4O_2Si_2$	Ber.	C 58.62	H 9.39	N 12.43
(450.8)	Gef.	C 58.39	H 9.15	N 12.44

24. 1,4-Dichlor-3,6-bis(dimethylamino)pyrrolo[3,4-c]pyrrol (65)

3.0 g (13.5 mmol) **55** und 3.6 ml (26 mmol) Diethylanilin wurden in 30 ml Phosphoroxidchlorid 2 h lang auf 50°C erhitzt. Überschüssiges Phosphoroxidchlorid wurde i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Ether digeriert, abfiltriert und in wäßriger Natriumbicarbonatlösung aufgeschlämmt. Der Festkörper wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 2.4 g (68%); dunkelrote Nadeln, Schmp. 210°C (aus Aceton).

$C_{10}H_{12}Cl_2N_4$	Ber.	C 46.35	H 4.67	N 21.62
(259.2)	Gef.	C 46.59	H 4.92	N 21.76

25. 4-Chlor-3,6-bis(dimethylamino)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1(2H)-on (66)

3.0 g (13.5 mmol) **55** wurden in 30 ml Phosphoroxidchlorid 2 h lang auf 80°C erhitzt. Überschüssiges Phosphoroxidchlorid wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit wäßriger Natriumbicarbonatlösung versetzt. Ausb. 2.1 g (65%); gelb-braune Nadeln, Schmp. 210°C (aus Aceton).

$C_{10}H_{13}ClN_4O$	Ber.	C 49.90	H 5.44	N 23.28
(240.7)	Gef.	C 50.08	H 5.54	N 23.32

26. 3-Dimethylamino-6-pyridiniopyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4(2H)-dionid (67)

Eine Lösung von 0.5 g (2.2 mmol) **55** in 5 ml Pyridin und 5 ml Phosphoroxidchlorid wurde 20 min. lang bei Raumtemp. gerührt. Flüchtige Bestandteile wurden i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in Methanol aufgenommen und die Lösung 10 min. lang über basischem Aluminiumoxid gerührt. Die anfangs rote Lösung verfärbte sich blau. Die Reaktionsmischung wurde i. Vak. eingeengt und an Aluminiumoxid (Methanol/Chloroform 1:3) chromatographiert. Ausb. 0.15 g (27%); blauviolette Nadeln, Zersp. 280°C (aus Chloroform).

$C_{13}H_{12}N_4O_2$	Ber.	C 60.93	H 4.72	N 21.86
(256.3)	Gef.	C 59.38	H 4.68	N 21.64

27. 1,4-Bis(dimethylamino)-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol (69)

0.5 g (2.2 mmol) **55** und 1.6 ml (4.8 mmol) 3 M Phenylmagnesiumbromidlösung in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden 12 h lang bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Essigester chromatographiert. Ausb. 0.26 g (35%); rotes Pulver, Zersp. 228°C (aus Cyclohexan).

$C_{22}H_{22}N_4$	Ber.	C 77.16	H 6.48	N 16.36
(342.5)	Gef.	C 77.16	H 6.42	N 14.85

28. 1,3,4,6-Tetramorpholinopyrrolo[3,4-c]pyrrol (70)

0.5 g (2 mmol) **65** wurden mit 20 ml Morpholin 12 h lang auf 110°C erhitzt. Aus der Reaktionslösung fiel beim Abkühlen ein gelboranger Festkörper aus. Dieser wurde abgesaugt und mit Wasser mehrmals gewaschen. Ausb. 0.5 g (59%); gelborange Nadeln, Schmp. 262°C (aus Aceton).

$C_{22}H_{32}N_6O_4$	Ber.	C 59.44	H 7.25	N 18.91
(444.5)	Gef.	C 59.48	H 7.05	N 18.77

29. 1-Chlor-3,4,6-tris(dimethylamino)pyrrolo[3,4-c]pyrrol (71)

0.5 g (2 mmol) **65** und 1.17 g (10 mmol) N,N-Dimethyl-trimethylsilyl-amin wurden in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran 3 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der gelbe Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 0.4 g (76%); gelbe Nadeln, Schmp. 181°C.

$C_{12}H_{18}ClN_5$	Ber.	C 53.83	H 6.78	N 26.16
(267.8)	Gef.	C 53.43	H 6.87	N 25.50

30. 1,3,4,6-Tetrakis(dimethylamino)pyrrolo[3,4-c]pyrrol (72) und 1,3,4-Tris(dimethylamino)-6-methylthiopyrrolo[3,4-c]pyrrol (75)

1.5 g (5 mmol) **74a** wurden mit 10 ml einkondensiertem Dimethylamin 12 h lang im Autoklaven auf 130°C erhitzt. Nach Abdampfen des überschüssigenamins wurde der Rückstand aus n-Hexan umkristallisiert. Ausb. 0.6 g (43%); orange durchsichtige Quader, Schmp. 158-164°C.

$C_{14}H_{24}N_6 \cdot H_2O$	Ber.	C 57.11	H 8.90	N 28.55
(294.4)	Gef.	C 57.87	H 8.62	N 29.30

Bei der fraktionierten Kristallisation aus n-Hexan wurden 0.3 g (21%) **75** durch Kristallauslese abgetrennt. Gelborange trübe Nadeln, Schmp. 139-140°C.

$C_{13}H_{21}N_5S$	Ber.	C 55.88	H 7.58	N 25.07
(279.4)	Gef.	C 55.92	H 7.68	N 23.49

31. 3,6-Bis(dimethylamino)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4(2H,5H)-dithion (73)

4.0 g (18 mmol) **55** und 8 g (20 mmol) Lawesson-Reagens wurden in 30 ml wasserfreiem Pyridin 2 h lang unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde ein roter Festkörper abgesaugt und mit Wasser,

Aceton mehrmals gewaschen. Ausb. 3.5 g (76%); rotviolett Pulver, Zersp. 330°C.

$C_{10}H_{14}N_4S_2$	Ber.	C 47.22	H 5.55	N 22.03	S 25.21
(254.4)	Gef.	C 47.24	H 5.44	N 21.97	S 25.41

32. 1,4-Bis(dimethylamino)-3,6-dimethylthiopyrrolo[3,4-c]pyrrol (74a)

0.4 g (1.6 mmol) **31**, 0.24 ml (4 mmol) Methyljodid und 0.5 g (3.9 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 10 ml wasserfreiem Aceton 12 h lang bei Raumtemp. gerührt. Das Aceton wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 0.19 g (43%); rotorange Nadeln mit goldenem Oberflächenglanz, Schmp. 251°C.

$C_{12}H_{18}N_4S_2$	Ber.	C 51.03	H 6.42	N 19.84	S 22.71
(282.4)	Gef.	C 51.13	H 6.31	N 19.64	S 22.70

33. 1,4-Bis(dimethylamino)-3,6-diethylthiopyrrolo[3,4-c]pyrrol (74b)

Wie unter **32.** beschrieben aus 0.3 g (1.2 mmol) **73**, 0.24 ml (3 mmol) Ethyljodid und 0.4 g (3 mmol) Kaliumcarbonat in 6 ml wasserfreiem Aceton. Ausb. 0.08 g (22%); dunkelrote Stäbchen, Schmp. 171°C (aus Essigester).

$C_{14}H_{22}N_4S_2$	Ber.	C 54.16	H 7.14	N 18.05
(310.5)	Gef.	C 54.80	H 7.07	N 17.99

34. 1,3,4,6-Tetramorpholinopyrrolo[3,4-c]pyrrol-diylium-bis(tetrafluoroborat) (77)

Zu einer Lösung von 0.44 g (1 mmol) **70** in 25 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden 0.33 g (1 mmol) Trityltetrafluoroborat, gelöst in 25 ml wasserfreiem Methylenchlorid, zugetropft. Augenblicklich fiel ein rotvioletter Festkörper aus, der in einer Schlenkfritte abgesaugt wurde. Ausb. 0.18 g (29%); rotviolett Pulver, Schmp. 208°C.

$C_{22}H_{32}N_6O_4B_2F_8$	Ber.	C 42.74	H 5.22	N 13.60
(618.2)	Gef.	C 42.64	H 5.19	N 13.41

35. [1,3,4,6-Tetramorpholinopyrrolo[3,4-c]pyrrolylium]-7,7,8,8-tetracyan-p-chinodimethanid (79a)

Zur siedenden Lösung von 0.33 g (0.7 mmol) **70** in 40 ml wasserfreiem Acetonitril wurden 0.16 g (0.8 mmol) TCNQ in 25 ml heißem Acetonitril gegeben. Man ließ das Reaktionsgemisch abkühlen und saugte den gebildeten Niederschlag ab. Ausb. 0.16 g (33%); schwarzgrüne Plättchen, Schmp. 155°C.

$C_{34}H_{36}N_{10}O_4 \cdot H_2O$	Ber.	C 61.25	H 5.74	N 21.09
(666.7)	Gef.	C 61.42	H 5.40	N 21.35

36. [1,3,4-Tris(dimethylamino)-6-methylthiopyrrolo[3,4-c]pyrrolylium]-7,7,8,8-tetracyan-p-chinodimethanid (79b)

Wie unter 35. beschrieben aus 0.2 g (0.7 mmol) **75** und 0.16 g (0.8 mmol) TCNQ in 40 ml wasserfreiem Acetonitril. Ausb. 0.13 g (38%); schwarzes Pulver, Schmp. 194°C.

$C_{25}H_{25}N_9S$	Ber.	C 62.09	H 5.21	N 26.07	S 6.63
(483.6)	Gef.	C 62.00	H 5.34	N 26.08	S 6.64

37. [1,4-Bis(dimethylamino)-3,6-diethoxypyrrolo[3,4-c]pyrrolylium]-7,7,8,8-tetracyan-p-chinodimethanid (79c) und [1,4-Bis(dimethylamino)-3,6-diethoxypyrrolo[3,4-c]pyrrolylium]-7,7,8,8-tetracyan-p-chinodimethanid x 4 TCNQ (79d)

Wie unter 35. beschrieben aus 0.28 g (1 mmol) **62** und 0.44 g (2.1 mmol) TCNQ in 30 ml wasserfreiem Acetonitril. Aus der heißen Lösung fiel ein blauvioletter Niederschlag aus. Ausb. 0.18 g (37%); blauviolette Nadelchen (**79c**), Schmp. 159°C.

$C_{26}H_{26}N_8O_2$	Ber.	C 64.71	H 5.43	N 23.22
(482.6)	Gef.	C 64.40	H 5.27	N 22.99

Aus der Mutterlauge fielen nach 2 d schwarzbraune Nadeln (**79d**) aus. Ausb. 0.1 g (8%); Schmp. 199°C.

$C_{74}H_{42}N_{24}O_2$	Ber.	C 68.40	H 3.26	N 25.87
(1299.3)	Gef.	C 68.75	H 3.30	N 24.54

38. [3,6-Bis(dimethylamino)-2,5-dimethylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4(2H,5H)-dionylium]-7,7,8,8-tetracyan-p-chinodimethanid (79e)

Wie unter 35. beschrieben aus 0.13 g (0.5 mmol) **61** und 0.1 g (0.5 mmol) TCNQ in 12 ml wasserfreiem Acetonitril. Ausb. 0.04 g (17%); schwarzbraune Nadeln, Schmp. >350°C.

$C_{24}H_{24}N_8O_3$	Ber.	C 63.42	H 4.88	N 24.66
(472.5)	Gef.	C 62.79	H 4.96	N 24.65

39. [1,4-Bis(dimethylamino)-3,6-dimethylthiopyrrolo[3,4-c]pyrrolylium]-7,7,8,8-tetracyan-p-chinodimethanid (79f)

Wie unter 35. beschrieben aus 0.28 g (1 mmol) **74a** und 0.2 g (1 mmol) TCNQ in 70 ml wasserfreiem Acetonitril. Ausb. 0.05 g (10%); blauschwarze Nadeln, Schmp. 177°C.

$C_{24}H_{22}N_8S_2$	Ber.	C 59.24	H 4.56	N 23.03
(486.6)	Gef.	C 59.84	H 4.74	N 22.39

40. 1,4-Bis(dimethylamino)-3,6-dimethylthiopyrrolo[3,4-c]pyrrol x I₂ (80)

Wie unter 35. beschrieben aus 0.28 g (1 mmol) **74a** und 0.25 g (1 mmol) Iod in 20 ml wasserfreiem Acetonitril. Ausb. 0.21 g (39%); schwarze Nadeln, Schmp. 146°C.

$C_{12}H_{18}N_4S_2$	Ber.	C 26.88	H 3.38	N 10.44
(536.2)	Gef.	C 27.16	H 3.64	N 9.98

41. 2,5-Dihydro-1,3,4,6-tetramorpholinopyrrolo[3,4-c]pyrrol-dium-bis(tetrafluoroborat) (85)

0.44 g (1 mmol) **70** wurden in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und mit 0.3 ml (2.2 mmol) Tetrafluorborsäureetherat versetzt. Es fiel ein zitronengelber Niederschlag aus. Ausb. 0.5 g (81%); gelbes Pulver, Schmp. 205°C Farbbänderung nach farblos.

$C_{22}H_{34}N_6O_4B_2F_8$	Ber.	C 42.61	H 5.53	N 13.55
(620.2)	Gef.	C 39.86	H 5.37	N 13.53

42. 3a,6a-Dihydro-1,3,4,6-tetramorpholinopyrrolo[3,4-c]pyrrol-dium-bis(tetrafluoroborat) (86)

0.5 g (0.8 mmol) **85** wurden in 50 ml Acetonitril erhitzt und nach 3 d fielen farblose Nadeln aus. Ausb. 0.3 g (60%); Schmp. 288°C.

$C_{22}H_{34}N_6O_4B_2F_8$	Ber.	C 42.61	H 5.53	N 13.55
(620.2)	Gef.	C 43.03	H 5.33	N 13.04

43. 2-Methyl-1,4-dianisyl-3,6-diethylthiopyrrolo[3,4-c]pyrrol-2-ium-tetrafluoroborat (90)

0.44 g (1 mmol) **52c** wurden in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und 2 h lang mit 0.3 g (2 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Ether überschichtet und der violette Niederschlag über eine Schlenkfritte abgesaugt. Ausb. 0.3 g (56%); violette Nadeln, Zersp. 267°C.

$C_{25}H_{27}N_2O_2S_2BF_4$	Ber.	C 55.76	H 5.05	N 5.20
(538.5)	Gef.	C 55.27	H 5.00	N 5.07

44. 1-Cyan-2-phenylpyrrolo[2',3':4,5]pyrimido[2,1-b]benzothiazol (91)

1.9 g (5 mmol) **52a** und 1.7 g (11 mmol) 2-Aminobenzothiazol wurden 30 min. lang auf 180°C erhitzt. Bei 130°C setzte starke

Gasentwicklung ein. Nach dem Abkühlen wurde mit 150 ml Chloroform versetzt, der gelbgrüne Festkörper abgesaugt und aus Ameisensäure/Isopropanol (1:1) umkristallisiert. Ausb. 0.68 g (38%); gelbe feine Nadeln, Schmp. 355°C.

$C_{25}H_{14}N_4S$	Ber.	C 74.61	H 3.51	N 13.92
(402.5)	Gef.	C 74.72	H 3.70	N 13.72

45. 1-Dicyanomethylen-4-ethylthio-1,5-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol (92)

Eine Lösung von 0.18 g (2.7 mmol) Malononitril und 0.07 g (2.7 mmol) Natriumhydrid in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde zu einer Lösung von 0.5 g (1.3 mmol) **52a** in 120 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran getropft. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. wurde die Reaktionsmischung mit 200 ml Ether und 200 ml Wasser ausgeschüttelt. Die gelbe etherische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel vorsichtig bei Raumtemp. abdestilliert. Das Rohprodukt wurde in wenig Methylenchlorid gelöst und die Lösung mit Hexan überschichtet. Ausb. 0.3 g (59%); gelbe Nadeln, Schmp. 187°C.

$C_{23}H_{16}N_4S$	Ber.	C 72.61	H 4.24	N 14.73
(380.5)	Gef.	C 72.24	H 4.56	N 13.88

46. 2-Ethylthio-3-(2,2-dicyan-1-phenylvinyl)-4-(2,2-dicyan-1-ethylthiovinyl)-5-phenylpyrrol (94)

Analog **45.**, jedoch bei 50°C. Ausb. 0.2 g (31%); orange Nadeln, Schmp. >300°C (aus Methylenchlorid/Hexan).

$C_{28}H_{21}N_5S_2$	Ber.	C 68.41	H 4.31	N 14.25
(491.6)	Gef.	C 68.14	H 4.37	N 13.29

47. 4-Chlor-1-dicyanomethylen-3,6-bis(dimethylamino)-1-hydropyrrolo[3,4-c]pyrrolylnatrium (95)

Eine Lösung von 0.27 g (4 mmol) Malononitril und 0.1 g (4 mmol) Natriumhydrid in 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde zu einer Lösung von 0.5 g (1.9 mmol) **65** in 100 ml Tetrahydrofuran getropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 h lang unter Rückfluß erhitzt und der gebildete farblose Niederschlag über eine Schlenkfritte abgesaugt. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde abdestilliert, der orange Rückstand mit Ether aufgeschlemmt und über eine Schlenkfritte abgesaugt. Ausb. 0.4 g (68%); oranges hygroskopisches Pulver.

48. 4-Chlor-1-dicyanmethylen-3,6-bis(dimethylamino)-1,2-dihydro-2-methylpyrrolo[3,4-c]pyrrol (96) und 4-Chlor-1-dicyanmethylen-3,6-bis(dimethylamino)-1,5-dihydro-5-methylpyrrolo[3,4-c]pyrrol (97)

0.35 g (1.1 mmol) **47** und 0.15 ml (2.5 mmol) Methyljodid in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden 12 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert. Der orange Rückstand wurde an Kieselgel mit Essigester chromatographiert. Die erste gelbe Fraktion enthielt 0.15 g (44% Ausbeute) (**96**); gelbe Plättchen, Schmp. 258-260°C (aus Essigester).

$C_{14}H_{15}ClN_6$	Ber.	C 55.54	H 4.99	N 27.76
(302.8)	Gef.	C 55.63	H 5.18	N 27.66

Bei der Säulenchromatographie wurde eine zweite gelborange Fraktion erhalten, aus der 0.08 g (23% Ausbeute) (**97**) kristallisierten; gelbe Nadelchen, Schmp. 278-280°C.

49. 2,5-Diethylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,3,4,6(2H,3aH,5H,6H)-tetron (98c)

Eine Lösung von 1.0 g (6 mmol) **98a** in 10 ml wasserfreiem Dimethylformamid wurde mit 0.3 g (13 mmol) Natriumhydrid versetzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurde zur Suspension 1 ml (13 mmol)

Ethyliodid getropft und weitere 12 h gerührt. Die milchige Suspension wurde einrotiert, der Rückstand mit 50 ml Wasser aufgenommen und der farblose feine Niederschlag abgesaugt. Ausb. 0.56 g (42%); farblose Nadeln, Schmp. 188-189°C (aus Ethanol).

$C_{10}H_{12}N_2O_4$	Ber.	C 53.57	H 5.39	N 12.49
(224.2)	Gef.	C 53.40	H 5.34	N 11.97

50. 2,5-Dibenzylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,3,4,6(2H,3aH,5H,6H)-tetron (98d)

Wie unter 49. beschrieben aus 14.4 g (86 mmol) **98a**, 4.5 g (188 mmol) Natriumhydrid und 22.4 ml (188 mmol) Benzylbromid in 150 ml wasserfreiem Dimethylformamid. Bei der Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung mit 300 ml Wasser verdünnt und der farblose Niederschlag abgesaugt. Ausb. 23.3 g (78%); farblose Nadeln, Schmp. 282-284°C (aus Chloroform).

$C_{20}H_{16}N_2O_4$	Ber.	C 68.96	H 4.63	N 8.04
(348.4)	Gef.	C 68.76	H 4.70	N 7.81

51. 2-Aminocarbonylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,3(2H,5H)-dion (105)

1.8 g (80 mmol) Natrium wurden in 60 ml wasserfreiem Ethanol gelöst und mit 2.2 g (12 mmol) **104** und 2.0 g (34 mmol) Harnstoff 24 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Suspension wurde abgesaugt, der farblose Rückstand mit Ethanol gewaschen und bei 90°C getrocknet. Anschließend wurde mit 40 ml verd. Schwefelsäure versetzt. Der farblose Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser, Ethanol und Ether gewaschen. Ausb. 0.5 g (23%); farblofes Pulver, Schmp. 323°C (aus Ethanol).

$C_7H_5N_3O_3$	Ber.	C 46.94	H 2.81	N 23.46
(179.1)	Gef.	C 46.43	H 2.87	N 22.72

52. 3,4-Bis(aminomethylen)succinimid (109)

0.75 g (3.6 mmol) **108** und 1.4 g (18 mmol) Ammoniumacetat wurden in 20 ml Ethanol 1 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der gelbe Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 4.5 g (81%); gelbes Pulver, Schmp. >330°C.

$C_6H_7N_3O_2$	Ber.	C 47.06	H 4.61	N 27.44
(153.2)	Gef.	C 47.53	H 5.04	N 25.52

53. 2,5-Dibenzyl-3a,6a-dimethylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,3,4,6(2H,3aH,5H,6H)-tetron (113)

0.5 g (1.4 mmol) **98d**, 1.0 g (7 mmol) Kaliumcarbonat und 0.6 ml (10 mmol) Methyliodid wurden in 20 ml wasserfreiem Aceton 12 h lang bei Raumtemp. gerührt. Das Aceton wurde abdestilliert, der Rückstand mit Chloroform/Wasser aufgenommen, die Chloroform-Phase abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren vom Trockenmittel wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Ausb. 0.3 g (57%); farblose Nadeln, Schmp. 148°C.

$C_{22}H_{20}N_2O_4$	Ber.	C 70.20	H 5.36	N 7.44
(376.4)	Gef.	C 70.10	H 5.26	N 7.25

54. 2,5-Dibenzylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4(2H,3aH,5H,6H)-dithion-3,6-dion (114)

2.0 g (5.7 mmol) **98d** und 5.0 g (12.5 mmol) Lawesson-Reagens in 40 ml wasserfreiem Toluol wurden 12 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die rotviolette Reaktionsmischung wurde auf Raumtemp. abgekühlt und mehrmals mit Chloroform/Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde an Kieselgel mit Chloroform chromatographiert. Ausb. 0.3 g (14%); gelbes Pulver, Schmp. 140-142°C.

$C_{20}H_{16}N_2O_2S_2$	Ber.	C 63.14	H 4.24	N 7.36	S 16.85
(380.5)	Gef.	C 62.58	H 4.15	N 6.92	S 17.41

55. 2,5-Diethylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,3,4(2H,3aH,5H,6H)-trithion-6-on (115)

Wie unter 54. beschrieben aus 1.0 g (4.5 mmol) **98c** und 2.0 g (5 mmol) Lawesson-Reagens in 30 ml wasserfreiem Toluol. Ausb. 0.1 g (9%); orange Nadelchen, Schmp. 118-119°C (aus Essigester).

$C_{10}H_{12}N_2OS_3$	Ber.	C 44.09	H 4.44	N 10.28
(272.4)	Gef.	C 44.71	H 4.57	N 9.79

56. 4,4'-Bis(2,5-Diethylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,3(2H,5H)-dithionyl)-disulfid (116)

Wie unter 54. beschrieben aus 2.9 g (13 mmol) **98c** und 11.0 g (27 mmol) Lawesson-Reagens in 100 ml wasserfreiem Toluol. Ausb. 0.25 g (4%); rote Rauten, Schmp. 210°C (aus Aceton).

$C_{20}H_{22}N_4S_6$	Ber.	C 47.02	H 4.34	N 10.97
(510.8)	Gef.	C 47.22	H 4.35	N 9.75

57. 2,5-Diethyl-4-ethylthiopyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,3(2H,5H)-dithion (117)

0.1 g (0.2 mmol) **116**, 0.5 g (3.6 mmol) Kaliumcarbonat und 0.3 ml (3.7 mmol) Ethyliodid in 10 ml wasserfreiem Aceton wurden 12 h lang bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, der Rückstand mit Chloroform aufgenommen, von Kaliumcarbonat abfiltriert und das Chloroform abdestilliert. Das verbliebene rote Öl wurde an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (9:1) chromatographiert. Ausb. 0.08 g (70%); rote Nadeln, Schmp. 63°C (aus Aceton).

$C_{12}H_{16}N_2S_3$	Ber.	C 50.67	H 5.67	N 9.85	S 33.82
(284.5)	Gef.	C 50.99	H 5.66	N 9.55	S 33.75

58. 2,5-Dibenzylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,3,4,6(2H,3aH,5H,6H)-tetron-3a-yl-kalium (119b)

1.0 g (2.9 mmol) **98d** und 0.7 g (6.3 mmol) Kalium-tert-butylat wurden in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran 30 min. lang gerührt. Anschließend wurden 0.15 ml (3 mmol) Brom zugetropft und die Suspension weitere 12 h lang gerührt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, der Rückstand mit Chloroform/Wasser ausgeschüttelt und die Chloroform-Phase über Natriumsulfat getrocknet. Ausb. 0.7 g (63%); farbloses Pulver, Schmp. 262-268°C (aus Chloroform).

$C_{20}H_{15}N_2O_4K$	Ber.	C 62.16	H 3.91	N 7.25
(386.5)	Gef.	C 61.25	H 4.36	N 8.06

59. 3a,3a'-Bis(2,5-diethylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,3,4,6(2H,3aH,5H,6H)-tetron) (120)

1.4 ml (10 mmol) Diisopropylamin wurden in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran vorgelegt und bei -78°C mit 6.3 ml (10 mmol) 1.6 M Butyllithium in n-Hexan versetzt. Nach 10 min. Rühren wurden eine Lösung von 1.0 g (4.5 mmol) **98c** in 25 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran und anschließend 1.3 g (5 mmol) Iod, in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst, zugetropft. Die Reaktionslösung wurde mit Ether/Wasser ausgeschüttelt, die etherische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Ausb. 0.3 g (30%); farbloses Pulver, Schmp. 241-243°C (aus Acetonitril).

$C_{20}H_{22}N_4O_8$	Ber.	C 53.81	H 4.97	N 12.55
(446.4)	Gef.	C 53.90	H 4.96	N 11.99

60. 2,5-Dibenzyl-3a-methylthiopyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,3,4,6(2H,3aH,5H,6aH)-tetron (121)

1.7 g (5 mmol) **98d** und 0.7 g (6 mmol) Kalium-tert-butylat wurden in 50 ml Tetrahydrofuran 30 min. lang gerührt und mit 1.2 g (6 mmol) Dimethyl-methylthiosulfonium-tetrafluoroborat versetzt. Die Reaktionslösung verfärbte sich tiefgelb und nach 1 h fiel ein

Festkörper aus, der abfiltriert wurde. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das verbliebene gelbe Öl an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (2:1) chromatographiert. Ausb. 1.1 g (56%); farblose Nadeln, Schmp. 158°C.

$C_{21}H_{18}N_2O_4S$	Ber.	C 63.94	H 4.60	N 7.10	S 8.13
(394.5)	Gef.	C 63.76	H 4.79	N 6.99	S 8.14

61. 2,5-Dibenzyl-3a,6a-dibrompyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,3,4,6(2H,3aH,5H,6aH)-tetron (122)

1.0 g (2.9 mmol) **98d**, 0.6 g (3.4 mmol) N-Bromsuccinimid und eine Spatelspitze Dibenzoylperoxid wurden 12 h lang in 40 ml Tetrachlorkohlenstoff unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Reaktionslösung wurde heiß filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde an Kieselgel mit Chloroform chromatographiert. Ausb. 0.24 g (16%); farblose Nadeln, Schmp. 182 °C.

$C_{20}H_{14}Br_2N_2O_4$	Ber.	C 47.46	H 2.79	N 5.53
(506.2)	Gef.	C 47.20	H 2.90	N 5.48

62. 3,6-Diphenylpyrrolo[3,2-b]pyrrol-2,5(1H,4H)-dion (126)

17.4 g (60 mmol) Pulvinsäurelacton und 70 g (1.17 mol) Harnstoff wurden 12 h lang in 160 ml Eisessig unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde heiß filtriert und der orange Rückstand mit Wasser und Aceton gewaschen. Ausb. 7.9 g (46%); oranges Pulver, Schmp. >350°C, IR- und Massenspektrum entspricht **122**¹⁶⁸.

63. 1,4-Dimethyl-3,6-diphenylpyrrolo[3,2-b]pyrrol-2,5(1H,4H)-dion (128)

2.4 g (8.3 mmol) **126** und 0.4 g (16.7 mmol) Natriumhydrid wurden in 25 ml wasserfreiem Dimethylformamid 30 min. lang bei Raumtemp. gerührt. Zur tiefroten Lösung wurden 1.1 ml (18 mmol) Methyljodid

getropft und der orange Niederschlag abgesaugt. Ausb. 1.75 g (67%); oranges Pulver, Schmp. 274°C (aus Aceton).

$C_{20}H_{16}N_2O_2$	Ber.	C 75.93	H 5.10	N 8.86
(316.4)	Gef.	C 76.04	H 5.08	N 8.95

64. 1,4-Bis(dimethyltert-butylsilyl)-3,6-diphenylpyrrolo[3,2-b]pyrrol-2,5(1H,4H)-dion (129)

1.4 g (5 mmol) **126** und 0.5 g (10 mmol) Natriumhydrid wurden in 25 ml wasserfreiem Dimethylformamid 30 min. lang gerührt. Die Lösung wurde mit 1.5 g (10 mmol) Dimethyl-tert-butylchlorsilan versetzt. Der Niederschlag wurde über eine Schlenkfritte abgesaugt und mit Pentan extrahiert. Ausb. 0.4 g (15%); gelbes Pulver, Schmp. 231°C.

$C_{30}H_{40}N_2O_2Si_2$	Ber.	C 69.72	H 7.80	N 5.42
(516.8)	Gef.	C 71.76	H 7.58	N 5.54

65. 1,4-Dimethyl-3,6-diphenylpyrrolo[3,2-b]pyrrol-2,5(1H,4H)-dithion (131)

0.08 g (0.25 mmol) **128** und 0.12 g (0.3 mmol) Lawesson-Reagens wurden in einer Mischung aus 0.08 ml HMPT und 4 ml wasserfreiem Xylol 30 min. lang auf 150°C erhitzt. Aus der erkalteten Lösung kristallisieren braungelbe Nadeln mit blauem Oberflächenglanz aus. Ausb. 25 mg (28%); Schmp. 288°C.

$C_{20}H_{16}N_2S_2$	Ber.	C 68.93	H 4.63	N 8.04	S 18.40
(348.5)	Gef.	C 69.15	H 4.65	N 7.97	S 18.52

66. 1,3,5,7-Tetrakis(diethylamino)benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol (135a)

In einen 100 ml Dreihalskolben wurden 50 ml Ammoniak einkondensiert und 0.15 g (6.5 mmol) Natrium in kleinen Stücken eingetragen. Nach 15 min. Rühren wurden 0.9 g (1.5 mmol) **141** portionsweise zugegeben. Die Reaktionsmischung verfärbte sich von blau nach blaugrün. Nach 40 min. wurden 50 ml trockener Ether

hinzugefügt und der Ammoniak vertrieben. Die Suspension wurde über eine Schlenkfritte abgesaugt und der blauviolette Festkörper mit Pentan unter Argonatmosphäre extrahiert. Ausb. 0.32 g (35%); blauviolette Nadeln mit grünem Oberflächenglanz, Schmp. 120°C (Zers.).

$C_{26}H_{42}N_6$	Ber.	C 71.19	H 9.65	N 19.16
(438.7)	Gef.	C 71.27	H 9.63	N 18.35

67. 2,6-Dibenzylbenzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetron (137)

2.2 g (10 mmol) Pyromellitsäurediimid und 0.6 g (24 mmol) Natriumhydrid wurden in 50 ml wasserfreiem Dimethylformamid suspendiert und mit 2.9 ml (24 mmol) Benzylbromid versetzt. Es wurde 12 h lang bei Raumtemp. gerührt, der farblose Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 2.6 g (66%); farbloses Pulver, Schmp. >350°C.

68. 2,6-Dibenzylbenzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrathion (138)

2.6 g (6.6 mmol) 137 und 5.8 g (14 mmol) Lawesson-Reagens wurden 4 h lang in 100 ml wasserfreiem Toluol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Aus der erkalteten Lösung kristallisieren silbrig glänzende Plättchen aus. Ausb. 2.8 g (92%); für die Analyse wurde ein Teil an Kieselgel mit Chloroform chromatographiert. Schmp. 278°C.

$C_{24}H_{16}N_2S_4$	Ber.	C 62.57	H 3.50	N 6.08
(460.7)	Gef.	C 62.49	H 3.67	N 5.81

69. 1,1,3,5,5,7-Hexachlor-1,5-dihydrobenzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol (139)

4.3 g (20 mmol) Pyromellitsäurediimid, 25 g (120 mmol) Phosphorpentachlorid wurden in 50 ml Phosphoroxidchlorid 2 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Es entstand eine klare gelbe

Lösung. Das Phosphoroxidchlorid wurde abdestilliert und Phosphorpentachlorid i. Hochvak. bei 115°C sublimiert. Ausb. (Rohprodukt) 7.1 g (98%).

70. **1,3,5,7-Tetrakis(diethylamino)benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol-diylum-bis(tetrafluoroborat) (141)** und **3,5,7-Tris(diethylamino)benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol-1-onylium-tetrafluoroborat (142)**

a) 7.4 g (20 mmol) **139** wurden in 125 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und während 1 h 14.8 g (122 mmol) N,N-Diethyl-trimethylsilyl-amin, in 30 ml Tetrahydrofuran gelöst, zugetropft. Die Reaktionsmischung verfärbte sich von gelb nach grün. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in 50 ml Acetonitril aufgenommen und mit 4.4 g (40 mmol) Natriumtetrafluoroborat 12 h lang bei Raumtemp. gerührt. Das Acetonitril wurde abdestilliert, der Rückstand mit 400 ml Wasser digeriert und abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 100 ml Methylenchlorid extrahiert (flüssig/flüssig-Extraktor). Ausb. 5.1 g (42%) (**141**); gelbe Nadeln, Schmp. 276°C.

$C_{26}H_{42}N_6B_2F_8$	Ber.	C 51.00	H 6.91	N 13.73
(612.3)	Gef.	C 51.18	H 6.99	N 13.52

b) Wie unter a) beschrieben, jedoch wurde der Rückstand nach Abdestillieren des Acetonitrils an Kieselgel mit Chloroform/Methanol (3:1) chromatographiert. Ausb. 0.4 g (3 %) (**142**); blauviolette Nadeln, Schmp. > 350°C.

$C_{22}H_{32}N_5OBF_4$	Ber.	C 56.31	H 6.87	N 14.92
(469.3)	Gef.	C 56.84	H 6.51	N 15.94

71. **1,3,5,7-Tetrakis(3-N-methyl-2-methin-benzthiazoliny)-benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol-diylum-bis(tetrafluoroborat) (144)**

1.9 g (5 mmol) **139** wurden in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und mit 5.4 g (21 mmol) 1,2-Dimethylbenzthiazolium-

tetrafluoroborat und 5.5 ml (40 mmol) Triethylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, der schwarzgrüne Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und 12 h lang mit Acetonitril ausgekocht. Ausb. 3.3 g (66%); schwarzgrünes Pulver, Schmp. > 350°C.

$C_{46}H_{34}N_6S_4B_2F_8$	Ber.	C 56.80	H 3.52	N 8.64
(972.7)	Gef.	C 57.40	H 4.60	N 8.48

72. 1,3-Bis(dicyanmethylen)-1,3-dihydroisindolyl-natrium (145)

Zu einer Suspension von 0.25 g (10 mmol) Natriumhydrid in 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden 0.66 g (10 mmol) Malononitril gegeben. Nach 15 min. wurde eine Lösung von 1.7 g (5 mmol) **140** in 10 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert und das orange Filtrat mit 50 ml Methylenchlorid versetzt. Es fiel ein oranger Festkörper aus. Ausb. 1.2 g (86%); oranges Pulver, Schmp. > 350°C.

$C_{14}H_4N_5Na \cdot H_2O$	Ber.	C 59.37	H 2.14	N 24.73
(283.2)	Gef.	C 59.85	H 2.31	N 24.71

73. 1-Dicyanmethylen-3,5,7-tris(diethylamino)-1-hydrobenzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrolylium-tetrafluoroborat (146) und 1,5-Bis(dicyanmethylen)-3,7-bis(diethylamino)-1,5-dihydrobenzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol (147)

Zu einer Lösung von 2.0 g (3.2 mmol) **141** in 100 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurde eine Lösung von 0.25 g (3.8 mmol) Malononitril und 0.09 g (3.8 mmol) Natriumhydrid in 30 ml Tetrahydrofuran getropft. Die Reaktionslösung wurde 12 h lang bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel abdestilliert. Der orange Rückstand wurde an Kieselgel mit Methylenchlorid chromatographiert. Ausb. 0.4 g (30%) (**147**); Schmp. 340°C (Zers.).

$C_{24}H_{22}N_8$	Ber.	C 68.23	H 5.25	N 26.52
(422.5)	Gef.	C 67.90	H 5.08	N 26.54

Eine weitere Fraktion wurde durch Eluieren mit Aceton gewonnen. Durch Zugabe von Essigester wurden orangegelbe Kristalle ausgefällt. Ausb. 0.2 g (12%) (146); Schmp. 205°C.

$C_{25}H_{32}N_7BF_4$	Ber.	C 58.03	H 6.23	N 18.95
(517.4)	Gef.	C 58.26	H 6.35	N 18.74

74. 1,3,5-Tris(dicyanmethylen)-7-diethylamino-1,3,5-trihydrobenzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol-2-yl-natrium (148)

Wie unter 73. beschrieben aus 1.0 g (1.6 mmol) 141, 0.25 g (3.8 mmol) Malononitril, 0.09 g (4.2 mmol) Natriumhydrid in 130 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran. Ausb. (Rohprodukt) 0.65 g. Der rote Festkörper wurde mit Benzol extrahiert. Aus Benzol kristallisierten 0.1 g (15%) (147) aus (siehe 73.).

Weitere Extraktion mit Essigester lieferten 0.4 g (56%) rote Nadeln (148). Schmp. > 350°C.

$C_{23}H_{12}N_9Na$	Ber.	C 63.16	H 2.77	N 28.82
(437.4)	Gef.	C 62.84	H 3.10	N 28.64

75. 1,3,5,7-Tetrakis(dicyanmethylen)-1,3,5,7-tetrahydrobenzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol-2,5-diyl-dinatrium (149)

Wie unter 73. beschrieben aus 0.5 g (0.8 mmol) 141, 0.25 g (3.8 mmol) Malononitril und 0.09 g (3.8 mmol) Natriumhydrid in 75 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran. Ausb. 0.4 g (95%); rotes Pulver, Schmp. > 350°C.

$C_{22}H_6N_{10}O_2Na_2 \cdot 2H_2O$	Ber.	C 54.11	H 1.24	N 28.68
(524.3)	Gef.	C 54.02	H 1.39	N 29.17

76. 1-(2-Benzthiazolylimino)-3,5,7-tris(diethylamino)-1-hydrobenzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrolylium-tetrafluoroborat (150)

1.0 g (1.6 mmol) **141**, 0.6 g (4 mmol) 2-Aminobenzthiazol und 0.6 ml (4.3 mmol) Triethylamin wurden in 30 ml Methylenchlorid 12 h lang bei Raumtemp. gerührt. Der rote Niederschlag wurde abgesaugt und an Kieselgel mit Chloroform/Methanol (3:1) chromatographiert. Ausb. 0.33 g (35%); rote Nadeln, Schmp. 290°C (Zers.) (aus Chloroform).

$C_{29}H_{36}N_7S$	Ber.	C 57.90	H 6.03	N 16.30
(601.5)	Gef.	C 57.55	H 5.96	N 18.83

77. 1-(3-N-Methyl-2-methin-benzthiazoliny1)-3,5,7-tris(diethylamino)-benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol-dylium-bis(tetrafluoroborat) (151)

0.5 g (0.8 mmol) **141**, 0.4 g (1.7 mmol) 1,2-Dimethylbenzthiazolium-tetrafluoroborat und 0.3 ml (2.4 mmol) Triethylamin wurden 3 g lang bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, der Rückstand in Acetonitril gelöst und mit Ether überschichtet. Ausb. 0.13 g (23%); rotes Pulver, Schmp. > 350°C.

78. [1,3,5,7-Tetrakis(diethylamino)benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol-dylium]-7,7,8,8-tetracyan-p-chinodimethanid (154)

Eine heiße Lösung aus 0.3 g (0.5 mmol) **141** in 20 ml Wasser wurde mit einer heißen Lösung aus 0.45 g (2.1 mmol) Lithium-TCNQ in 80 ml Wasser vereinigt. Der schwarzblaue Niederschlag wurde abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0.4 g (93%); schwarzgrüne Nadeln, Schmp. 184°C.

$C_{50}H_{50}N_{14}$	Ber.	C 70.90	H 5.95	N 23.15
(847.0)	Gef.	C 71.17	H 5.99	N 23.08

79. CT-Komplex (155) aus 141 und 149

Eine heiße Lösung von 0.2 g (0.45 mmol) **149** in 150 ml Wasser wurde mit einer heißen Lösung von 0.27 g (0.45 mmol) **141** in 20 ml Wasser vereinigt. Der rote Niederschlag wurde abgesaugt und in Acetonitril extrahiert. Ausb. 0.13 g (48%); rote Stäbchen, Schmp. 293°C (Zers.).

$C_{48}H_{44}N_{16} \cdot H_2O$	Ber.	C 66.80	H 5.37	N 25.97
(863.0)	Gef.	C 66.93	H 5.19	N 25.72

80. CT-Komplex (156) aus 135a und 147

Eine Lösung von 0.21 g (0.47 mmol) **135a** in 100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde mit einer Lösung von 0.2 g (0.47 mmol) **147** in 100 ml Tetrahydrofuran vereinigt. Die Reaktionsmischung verfärbte sich grünblau. 3 h lang wurde bei Raumtemp. gerührt und anschließend der schwarzbraune Niederschlag über eine Schlenkfritte abgesaugt. Ausb. 0.25 g (62%); schwarzbraunes Pulver, Schmp. 204 °C.

$C_{50}H_{64}N_{14}$	Ber.	C 69.73	H 7.49	N 22.77
(861.2)	Gef.	C 69.30	H 7.52	N 21.92

E Literaturverzeichnis

1. a) D. Lloyd und D.R. Marshall, *Angew.Chem.* **84**, 447 (1972);
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **11**, 404 (1972).
b) G. Binsch, *Naturwissenschaften* **60**, 369 (1973).
c) P.J. Garratt in *Comprehensive Organic Chemistry*
(Herausgeber: J.F. Stoddart), S. 215, Pergamon Press,
Oxford 1979.
d) G. Maier, *Chem.Unserer Zeit* **9**, 131 (1975).
e) A.T. Balaban, *Pure & Appl.Chem.* **52**, 1409 (1980).
2. E. Hückel, *Grundzüge der Theorie Ungesättigter und Aromatischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Berlin 1938.
3. a) R. Breslow, *Chem.Eng.News* **43**, Nr. 26, 90 (1965).
b) R. Breslow, *Acc.Chem.Res.* **6**, 393 (1973).
4. a) M.J.S. Dewar und R.C. Dougherty, *The PMO-Theory of Organic Chemistry*, Plenum Publishing Corp., New York 1975.
b) P.J. Garratt und P. Vollhardt, *Aromatizität*, Georg- Thieme-Verlag, Stuttgart 1973.
5. M.J.S. Dewar und C. deLlano, *J.Amer.Chem.Soc.* **91**, 789 (1969).
6. B.A. Hess Jr. und L.J. Schaad, *J.Amer.Chem.Soc.* **93**, 305 (1971).
7. I. Gutman, M. Milun und N. Trinajstić, *J.Amer.Chem.Soc.* **99**, 1692 (1977).
8. W.C. Herndon, *J.Amer.Chem.Soc.* **95**, 2404 (1973).
9. M. Randić, *J.Amer.Chem.Soc.* **99**, 444 (1977).
10. L.J. Schaad und B.A. Hess Jr., *Pure & Appl.Chem.* **54**, 1097 (1982).
11. a) G. Binsch, E. Heilbronner und J.N. Murrell, *Mol.Phys.* **4**, 305 (1966).
b) G. Binsch und E. Heilbronner, *Tetrahedron* **24**, 1215 (1968).
c) T. Nakajima und A. Toyota, *Chem.Phys.Lett.* **3**, 272 (1969).
12. M.J.S. Dewar und K.M. Merz Jr., *J.Amer.Chem.Soc.* **107**, 6175 (1985).
13. E.P. Bergmann in *Non-Benzenoid Aromatic Compounds*
(Herausgeber: D. Ginsburg), Interscience, New York 1959.
14. M.J.S. Dewar, *Chem.Soc., Spec.Publ.* **21**, 177 (1967).

15. R. Zahradnic in *Nonbenzenoid Aromatics* (Herausgeber: J.P. Snyder), Vol 2, Academic Press, New York 1971.
16. T. Nakajima, *Fortschr.Chem.Forsch.* **32**, 1 (1972).
17. a) K. Hafner, *Pure & Appl.Chem.* **28**, 153 (1971).
b) K. Hafner, *Pure & Appl.Chem.* **54**, 939 (1982).
c) K. Hafner, *Nachr.Chem.Techn.Lab.* **28**, 223 (1980).
18. H. Volz und H. Kowarsch, *Heterocycles* **7**, 1319 (1977).
19. K. Hafner, R. Dönges, E. Goedecke und R. Kaiser, *Angew.Chem.* **85**, 362 (1973); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **12**, 337 (1973).
20. a) R. Bloch, R.A. Marty und P. deMayo, *J.Amer.Chem.Soc.* **93**, 3071 (1971).
b) R. Bloch, R.A. Marty und P. deMayo, *Bull.Soc.Chim.France* **1972**, 2031.
21. K. Hafner und H.U. Süss, *Angew.Chem.* **85**, 626 (1973); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **12**, 575 (1973).
22. B. Kitschke und H.J. Lindner, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2511.
23. P. Fürderer, F. Gerson und K. Hafner, *Helv.Chim.Acta* **61**, 2974 (1978).
24. R.W. Johnson, *J.Amer.Chem.Soc.* **99**, 1461 (1977).
25. a) T.J. Katz und M. Rosenberger, *J.Amer.Chem.Soc.* **84**, 865 (1962).
b) T.J.Katz, M. Rosenberger und R.K. O'Hara, *J.Amer.Chem.Soc.* **86**, 249 (1964).
c) D. Wilhelm, J.L. Courtneidge, T. Clark und A.G. Davies, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* **1984**, 810.
26. I. Willner, J.Y. Becker und M. Rabinovitz, *J.Amer.Chem.Soc.* **101**, 395 (1979).
27. H.J. Dauben Jr. und D.J. Bertelli, *J.Amer.Chem.Soc.* **83**, 4659 (1961).
28. a) K. Hafner, *Angew.Chem.* **75**, 1041 (1963); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **3**, 165 (1964).
b) K. Hafner, K.H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm und K.H. Vöpel, *Angew.Chem.* **75**, 35 (1963); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **2**, 123 (1963).
29. E. Heilbronner und Z.z. Yang, *Angew.Chem.* **99**, 369 (1987); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **26**, 360 (1987).

30. K. Hafner, B. Stowasser, H.P. Krimmer, S. Fischer, M.C. Böhm und H.J. Lindner, *Angew.Chem.* **98**, 646 (1986); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **25**, 630 (1986).
31. a) L. Watts, D. Fitzpatrick und R. Pettit, *J.Amer.Chem.Soc.* **87**, 3253 (1965).
b) W.J.R. Tyermann, M. Kato, P. Kebärle, S. Masamune, O.P. Strausz und H.E. Gunning, *Chem.Comm.* **1967**, 497.
32. R. Pettitt, *Pure & Appl.Chem.* **17**, 253 (1968).
33. a) W. Weidemüller und K. Hafner, *Angew.Chem.* **85**, 958 (1973); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **12**, 925 (1973).
b) S.A.R. Knox und F.G.A. Stone, *Acc.Chem.Res.* **10**, 321 (1974).
34. W.L. Bell, C.J. Curtis, C.W. Eigenbrot Jr., C.G. Pierpont, J.L. Robbins und J.C. Smart, *Organometallics* **6**, 266 (1987).
35. a) R. Gompper und G. Seybold, *Angew.Chem.* **80**, 804 (1968); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **7**, 824 (1968).
b) R. Gompper, J. Kroner, G. Seybold und H.-U. Wagner, *Tetrahedron* **32**, 629 (1976).
36. K. Hartke und R. Matusch, *Chem.Ber.* **105**, 2584 (1972).
37. K. Hafner und H.P. Krimmer, *Angew.Chem.* **92**, 202 (1980); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **19**, 199 (1980).
38. G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer und R. Matusch, *Angew.Chem.* **90**, 552 (1978); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **17**, 520 (1978).
39. a) W.C. Lothrop, *J.Amer.Chem.Soc.* **63**, 1187 (1941).
b) C.C. Chuen und S.W. Fenton, *J.Org.Chem.* **23**, 1538 (1958).
40. C.T. Blood und R.P. Linstead, *J.Chem.Soc.* **1952**, 2255, 2263.
41. bisher unbekannt.
42. *Nachr.Chem.Tech.Lab.* **36**, 6 (1988) [T. Mukai et al., 8th Symposium on Fundamental Organic Chemistry, Sendai, Japan 12.-14.Okt.1987].
43. R. Gompper und K. Bichlmayer, *Angew.Chem.* **91**, 170 (1979); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **18**, 156 (1979).
44. R. Gompper und M. Junius, *Tetrahedron Lett.* **21**, 2883 (1980).
45. R. Gompper und H. Glöckner, *Angew.Chem.* **96**, 48 (1984); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **23**, 53 (1984).
46. R. Gompper, R. Guggenberger und R. Zentgraf, *Angew.Chem.* **97**, 998 (1985); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **24**, 982 (1985).

47. R. Gompper, R. Binder und H.-U. Wagner, *Tetrahedron Lett.* **27**, 691 (1986).
48. eine Übersicht: R. Gompper und H.-U. Wagner, *Angew.Chem* **100**, in Vorbereitung.
49. H. Irngartinger und M. Nixdorf, *Angew.Chem.* **95**, 415 (1983), *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **22**, 403 (1983).
50. H.J. Lindner und B. v.Gross, *Chem.Ber.* **107**, 598 (1974).
51. R. Hoffmann, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* **1969**, 240.
52. a) G. Seybold, U. Jersak und R.Gompper, *Angew.Chem.* **85**, 918 (1973); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **12**, 847 (1973).
 b) H.-U. Wagner, *Angew.Chem.* **85**, 920 (1973); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **12**, 848 (1973).
53. M. Kataoka, T. Ohmae und T. Nakajima, *J.Org.Chem.* **51**, 358 (1986).
54. B.M. Gimarc, *J.Amer.Chem.Soc.* **105**, 1979 (1983).
55. H. Nöth und R. Ullmann, *Chem.Ber.* **108**, 3125 (1975).
56. D. Nölle und H.Nöth, *Z.Naturforsch. Teil B* **27B**, 1425 (1972).
57. a) C. Glidewell und D. Lloyd, *Tetrahedron* **40**, 4455 (1984).
 b) C. Glidewell und D. Lloyd, *J.Chem.Educ.* **63**, 306 (1986).
58. a) U. Edlund, B. Eliasson, J. Kowaleski und L. Trogen, *J.Chem.Soc. Perkin Trans. II* **1981**, 1260.
 b) G. Gandillon, B. Bianco und U. Burger, *Tetrahedron Lett.* **22**, (1981).
59. K. Hafner, K.F. Bangert und V. Orfanos, *Angew.Chem* **79**, 414 (1967); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **6**, 451 (1967).
60. H.J. Gais und K. Hafner, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 771.
61. H. Böhme und G. Ahrens, *Chem.Ztg.* **106**, 186 (1982).
62. K. Hafner und F. Schmidt, *Angew.Chem.* **85**, 450 (1973); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **12**, 418 (1973).
63. M. Suda und K. Hafner, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2449, 2453.
64. K. Hartke und S. Radau, *Liebigs Ann.Chem.* **1974**, 2110.
65. H.R. Kwasnik, J.E. Oliver und R.T. Brown, *J.Heterocycl.Chem.* **9**, 1429 (1972).
66. S. Braun und K. Hafner, *J.Heterocycl.Chem.* **15**, 1055 (1978).
67. a) T. Kumagai, S. Tanaka und T. Mukai, *Tetrahedron Lett.* **25**, 5669 (1984).

- b) T. Mukai, A. Konno, T. Kumagai und K. Satake, Chem.Lett. **1985**, 1809.
68. C.S. Schneider, Dissertation, Universität München, 1977.
69. J. Buchweitz, Dissertation, Universität München, 1987.
70. a) Ciba Geigy. (Erf. A. Iqbal und L. Cassar), EP 61426 (29.9.1982) [Chem.Abstr. **98**, P 73838n (1983)].
 b) Ciba Geigy. (Erf. A.C. Rochat, L. Cassar und A. Iqbal), EP 94911 (23.11.1983) [Chem.Abstr. **100**, P 87260q (1984)].
 c) Ciba Geigy. (Erf. L. Cassar, A. Iqbal und A.C. Rochat) EP 98808 (18.1.1984) [Chem.Abstr. **100**, P 176461y (1984)].
 d) Ciba Geigy. (Erf. L. Cassar, A. Iqbal und A.C. Rochat) EP 102318 (7.3.1984) [Chem.Abstr. **101**, P 55530g (1984)].
 e) Ciba Geigy. (Erf. A. Iqbal, J. Pfenninger, A.C. Rochat und F. Bähler) EP 181290 (14.5.1986) [Chem.Abstr. **105**, P 210422b (1986)].
71. a) D.G. Farnum, G. Mehta, G.G. Moore und F.P. Siegal, Tetrahedron Lett. **1974**, 2549.
 b) J. Griffiths, Chem.Ber. **1986**, 997.
72. Ciba Geigy. (Erf. M. Jost, A. Iqbal und A.C. Rochat), EP 133156 (13.2.1985) [Chem.Abstr. **102**, P 186667a (1985)].
73. T. Potrawa und H. Langhals, Chem.Ber. **120**, 1075 (1987).
74. a) M. Lalonde und T.H. Chan, Synthesis **1985**, 817.
 b) E.J. Corey und A. Venkatesvarlu, J.Amer.Chem.Soc. **94**, 6190 (1972).
 c) E. Akerman, Acta Chem.Scand. **11**, 373 (1957).
75. G. Stork und P.F. Hudrlik, J.Amer.Chem.Soc. **90**, 4462 (1968).
76. Ciba Geigy. (Erf. A.C. Rochat, A. Iqbal, R. Jeanneret und J. Mizuguchi) EP 187620 (16.7.1986) [Chem.Abstr. **105**, P 153051d (1986)].
77. H.F. Shurvell, Spectrochim.Acta **21**, 2141 (1965).
78. H.G. Biedermann und K. Wichmann, Z.Naturforsch. **29b**, 360 (1974).
79. a) W.H. Hartung und R. Simonoff, Org.React Vol **7**, 263 (1953).
 b) R.H. Sifferd und V. duVigneaud, J.Biol.Chem. **108**, 753 (1935).

80. a) W. Kantlehner, *The Chemistry of Acid Derivatives*
(Herausgeber: S. Patai) Teil 1, S. 533, J. Wiley & Sons,
New York 1979.
- b) W. Kantlehner, B. Funke, E. Haug, P. Speh, L. Kienitz und
T. Maier, *Synthesis* **1977**, 73.
- c) R.F. Abdulla und R.S. Brinkmeyer, *Tetrahedron* **35**, 1675
(1975).
81. H. Glöckner, Dissertation, Universität München, 1986.
82. B.A. Loving, C.E. Snyder Jr., G.L. Whittier und K.R.
Fountain, *J.Heterocycl.Chem.* **8**, 1095 (1971).
83. Liebscher und Hartmann, *Synthesis* **1979**, 241.
84. a) E. Gould, *Mechanismus und Struktur in der organischen
Chemie* 1. Aufl., S. 310, Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- b) siehe Lit. 84a, S. 322.
85. F. Closs, R. Gompper, H. Nöth und H.-U. Wagner, *Angew.Chem.*
100, (1988) im Druck.
86. a) A. Minsky, A.Y. Meyer und M. Rabinovitz, *Tetrahedron* **41**,
785 (1985).
- b) U. Norinder und O. Wennerström, *Tetrahedron* **41**, 713 (1985).
- c) O. Wennerström und U. Norinder, *Acta Chim.Scand.* **40B**, 328
(1986).
87. N.C. Baird und R.M. West, *J.Amer.Chem.Soc.* **93**, 3072 (1971).
88. a) S. Dähne, *Z.Chem.* **10**, 168 (1970).
- b) D. Lloyd und H. McNab, *Angew.Chem.* **88**, 496 (1976);
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **15**, 459 (1976).
89. H.-U. Wagner, unveröffentlichte Ergebnisse.
90. a) H. Gold, *Angew.Chem.* **72**, 956 (1960).
- b) J. Kucera und Z. Arnold, *Collect.Czech.Chem.Comm.* **32**,
1704 (1967).
- c) J. Schelble, Dissertation, Universität München, 1982.
- d) S. Dähne und D. Leupold, *Angew.Chem.* **78**, 1029 (1966);
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **5**, 984 (1966).
91. a) J. Fabian und H. Hartmann, *Light Absorption of organic
colorants*, S. 169, Springer, Berlin 1980.
- b) J. Fabian und H. Hartmann, *Tetrahedron* **29**, 2597 (1973).
92. E. Kottmair, Dissertation, Universität München, 1982.
93. K.-P. Bichlmayr, Dissertation, Universität München, 1979.

94. E. Lippert, W. Lüder, F. Moll, W. Nägele, H. Boos, H. Prigge und I. Seibold-Blankenstein, *Angew.Chem.* **73**, 695 (1961).
95. F. Closs und R. Gompper, *Angew.Chem.* **99**, 564 (1987); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **26**, 552 (1987).
96. H.A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1964.
97. N. Mataga und K. Ezumi, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **40**, 1350 (1967).
98. H.C. Børresen, *Acta Chem.Scand.* **21**, 2463 (1967).
99. V. Kleinwächter, J. Drobnik und L. Augenstein, *Photochem.Photobiol.* **6**, 133 (1967).
- 100.a) B. Speiser, *Chem.Unserer Zeit* **15**, 62 (1981).
 b) M. Feldmann und E. Koberstein, *Chemie Technik* **6**, 517 (1977).
 c) J. Heinze, *Angew.Chem.* **96**, 823 (1984); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **23**, 831 (1984).
101. E.R. Brown und R.F. Large, *Techniques of Chemistry* (Herausg. A. Weissberger), Vol.1, Part 2a, Kap. 4, Wiley Interscience, New York 1971.
- 102.a) R. Breslow, R.W. Johnson und A. Krebs, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3443.
 b) V.G. Mairanovskii, *Zhur.Obshch.Khim.* **40**, 249 (1970).
103. M. von Stackelberg, *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4.Aufl. Bd.3, S.264, Thieme, Stuttgart 1955.
104. S. Hünig und H. Berneth, *Top.Curr.Chem.* **92**, 1 (1980).
105. A. Streitwieser jr., *Molecular Orbital Theorie for Organic Chemists*, Wiley, New York 1961, S. 175.
- 106.a) A. Streitwieser jr., *J.Phys.Chem.* **66**, 368 (1962).
 b) M.J.S. Dewar, J.A. Hashmall und N. Trinajstić, *J.Amer.Chem.Soc.* **92**, 5555 (1970).
 c) L.L. Miller, G.D. Nordblum und E.A. Mayeda, *J.Org.Chem.* **37**, 916 (1971).
- 107.a) E. Bacher, *Dissertation*, Universität München, 1984.
 b) A. Holey, J. Krupicka und Z. Arnold, *Coll.Czech.Chem.Comm.* **30**, 4127 (1965).
108. A.J. Fry und P.C. Fox, *Tetrahedron* **42**, 5255 (1986).
109. G.J. Hoijsink, *Rec.Trav.Chim.Pays-Bas* **77**, 555 (1958).

- 110.a) E. Fanghänel, K. Behrmann und G. Bach, J.Prakt.Chem. **325**, 811 (1983).
b) A. Stanienda, Z.Naturforsch. **23B**, 1285 (1968).
c) S. Dähne und O. Gürtler, J.Prakt.Chem. **315**, 787 (1973).
111. K. Kusuda und N. Osaka, J.Chem.Soc., Chem.Comm. **1972**, 508.
112. K. Deuchert und S. Hünig, Angew.Chem. **90**, 927 (1978); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **17**, 875 (1978).
- 113.a) D.S. Acker und W.R. Hertler, J.Amer.Chem.Soc. **84**, 3370 (1962).
b) L.R. Melby, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, R.E. Benson und W.E. Mochel, J.Amer.Chem.Soc. **84**, 3374 (1962).
- 114.a) J.H. Perlstein, Angew.Chem. **89**, 534 (1977); Angew.Chem.Int. Ed.Engl. **16**, 519 (1977).
b) F. Wudl, Pure & Appl.Chem. **54**, 1051 (1982).
- 115.a) H.J. Keller, Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals, Plenum Press, New York 1977.
b) D.O. Cowan, F.M. Wiygul, Chem.Eng.News **64** Nr.26,28 (1986).
c) J. S. Miller und A.J. Epstein, Angew.Chem. **99**, 332(1987); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **25**, 287 (1987).
116. R.S. Mulliken, J.Amer.Chem.Soc. **72**, 600 (1950); **74**, 811 (1952).
- 117.a) J.B. Torrance, Acc.Chem.Res. **12**, 79 (1979).
b) A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig, H. Meixner, J.-U. v.Schütz und H.P. Werner, Liebigs Ann.Chem. **1987**, 997.
118. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden von G. Heywang, Bayer AG Leverkusen durchgeführt.
119. J.S. Chapell, A.N. Bloch, W.A. Bryden, M. Maxfield, T.O. Poehler und D.O. Cowan, J.Amer.Chem.Soc. **103**, 2442 (1981).
- 120.a) R.C. Wheland und J.L. Gillson, J.Amer.Chem.Soc. **98**, 3916 (1976).
b) Y. Iida, Bull.Chem.Soc.Jpn. **42**, 71 und 637 (1969).
121. J.R. Anderson, E.M. Engler, K. Bechgaard, Synthesis and Properties of Low-Dimensional Materials, (Herausg. J.S. Miller und A.J. Epstein) Academy of Sciences, New York 1978.
- 122.a) T.C. Chiang, A.H. Reddoch, D.F. Williams, J.Chem.Phys. **54**, 2051 (1971).

- b) L. Alcacer, A.H. Meki, J.Chem.Phys. **78**, 215 (1974).
- c) H.P. Fritz, H. Gebauer, P. Friedrich, P. Ecker, R. Artes und U. Schubert, Z.Naturforsch. **33b**, 498 (1978).
- 123. R.W. Alder P.S. Powman, W.R.S. Steele, D.-R. Wintermann, J.Chem.Soc., Chem.Comm. **1968**, 723.
- 124. H. Einspehr, J.-B. Robert, R.-E. Marsh und J. D. Roberts, Acta Crystallogr. **B29**, 1611 (1973).
- 125. H.A. Staab, T. Saupe und C. Krieger, Angew.Chem. **95**, 748 (1983); Angew.Chem.Int.Ed. Engl. **22**, 748 (1983).
- 126. M.R. Truter und B.L. Vickery, J.Chem.Soc. Dalton Trans. **1972**, 395.
- 127. G. Lechner, Dissertation, Universität München, 1984.
- 128. J.M. Essery und K. Schofield, J.Chem.Soc. **1961**, 3939.
- 129.a) H.-U. Wagner, Chem.Ber. **107**, 634 (1974).
- b) A.J. Jones, H. McNab und P. Hanisch, Aust.J.Chem. **31**, 1005 (1978).
- 130. H. Oediger, F. Müller und K. Eiter, Synthesis **1972**, 591.
- 131. U. Gruseck und M. Heuschmann, Chem.Ber. **120**, 2053 (1987).
- 132. R. Schwesinger, Angew.Chem. **99**, 1209 (1987); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **26**, 1164 (1987).
- 133. Frau Barbara Nüssel danke ich herzlich für ihre Unterstützung.
- 134. A. Albert und E.P. Serjeant, Ionization Constants of Acids and Bases, Methuen, London 1962.
- 135. N.F. Hall und M.R. Sprinkle, J.Amer.Chem.Soc. **54**, 3469 (1932).
- 136. A. Awwal, R. Burt und A.J. Kresge, J.Chem.Soc. Perkin Trans. II **1981**, 1566.
- 137. H.O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart S.305, 1984.
- 138. P. Kruck, Dissertation, Universität München, 1986.
- 139. R.G. Jones und J.M. Wilkins, Org.Magn.Reson. **11**, 20 (1978).
- 140. R.E. Merish, R. Bientedt und E.L. Eichhorn, Acta Crystallogr. **15**, 310 (1962).
- 141. P. Bischof, R. Gleiter, K. Hafner, K.H. Knauer, J. Spanget-Larsen und H.-U. Süss, Chem.Ber. **111**, 932 (1978).
- 142. K. Karaghiosoff, W.S. Sheldrick und A. Schmidpeter, Chem. Ber. **119**, 3213 (1986).

- 143.a) E.D. Bergmann und I. Agranat, Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity, (Herausg. E.D. Bergmann und B. Pullmann), The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry Vol. 3, Israel Academie of Science and Humanities, Jerusalem S. 14, 1971.
- b) G. Binsch in Lit. 143.a), S. 25.
- 144.a) O. Ermer und E. Heilbronner, Angew.Chem. **95**, 414 (1983); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **22**, 402 (1983).
- b) O. Ermer, Angew.Chem. **99**, 791 (1987); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **26**, 782 (1987).
145. J.D. Dunitz, C. Krüger, H. Irngartinger, E.F. Maverich, Y. Wang und M. Nixdorf, Angew.Chem. **100**, 415 (1988); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **27**, 387 (1988).
146. M.A. Natiello, H.R. Reale und J.A. Medraw, J.Comp.Chem. **6**, 108 (1985).
- 147.a) R.G. Gluchkov und D.G. Neilson, Adv.Heterocycl.Chem., **12**, 185 (1970).
- b) D.G. Neilson, The chemistry of amidines and imidates, (Herausg. S. Patai), **Bd.16**, Kap.9, Wiley, New York 1975.
148. E. Profft und F.J. Becker, J.Prakt.Chem. **30**, 18 (1965).
149. J. Meier, Dissertation, Universität München, 1985.
150. H. Henecka und R. Kurtz, Methoden der organischen Chemie, (Houben-Weyl-Müller), 4.Aufl., **Bd.8**, S.673, Thieme, Stuttgart 1952.
- 151.a) G. Roeder, Ber.Dtsch.Chem.Ges. **46**, 2561 (1913).
- b) T. Curtius, J.Prakt.Chem. **94**, 378 (1916).
- c) E. Philippi, J. Hanusch und A. v. Wecek, Ber.Dtsch.Chem.Ges. **54**, 895 (1921).
- 152.a) C.A. Bischoff, Ber.Dtsch.Chem.Ges. **16**, 1044 (1883).
- b) W.J. Bailey und R.W. Sorenson, J.Amer.Chem.Soc. **78**, 2287 (1956).
153. Z. Jerzmanowske-Sienkiewiczowe, Chem.Zentralbl. **1936**, Bd.2, 2553.
154. P. Knowles und N.V. Harris, J.Chem.Soc. Perkin Trans. I **1983**, 1475.

155. P. Ashkenazi, D. Tatarsky und D. Ginsburg, *Tetrahedron* **40**, 3325 (1984).
156. C.J. Ohnmacht Jr., C.W. Draper, R.F. Dedinas, P. Loftus und J.J. Wong, *J.Heterocyclic Chem.* **20**, 321 (1983).
157. R. Grigg, *Bull.Soc.Chim.Belg.* **93**, 593 (1984).
158. O. Tsuge, K. Ueno, S. Kanemasa und K. Yorozu, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **59**, 1809 (1986).
159. R.W. Kaesler und E. LeGoff, *J.Org.Chem.* **48**, 4399 (1983).
160. H. Bredereck, G. Simchen und G. Beck, *Liebigs Ann.Chem.* **762**, 62 (1972).
- 161.a) E.C. Kornfeld und R.G. Jones, *J.Org.Chem.* **19**, 1671 (1954).
 b) J.K. Groves, N. E. Cundasawmy und H.J. Anderson, *Can.J. Chem.* **51**, 1089 (1972).
- 162.a) J.E. Baldwin, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* **1976**, 734.
 b) J.E. Baldwin, J. Cutting, W. Dupont, L. Kruse, L. Silbermann und R.C. Thomas, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* **1976**, 736.
163. P.R. Boshoff und G.W. Perold, *J.Chem.Res. (S)*, **1986**, 80.
164. W. Kantlehner, W. Meyer, E. Heng, P. Speh, J.J. Kapassakalidis und H.J. Bräuner, *Liebigs Ann.Chem.* **1985**, 1804.
- 165.a) S. H. Smallcombe, M.C. Caserio, *J.Amer.Chem.Soc.* **93**, 5826 (1971).
 b) G.K. Helmkamp, H.N. Cassey, B.A. Olsen und D.J. Pettitt, *J.Org.Chem.* **30**, 933 (1965).
166. B.A. Hess Jr., L.J. Schaad und C.W. Holyoke Jr., *Tetrahedron* **31**, 295 (1975).
- 167.a) S. Hünig und H.-C. Steinmetzer, *Liebigs Ann.Chem.* **1976**, 1090.
 b) W. Treibs, *Naturwissenschaften* **48**, 130 (1961).
- 168.a) Ciba Geigy (Erf. Rochat, A. Iqbal, J. Pfenninger und L. Cassar), EP 163609 (4.12.85), [*Chem.Abstr.* **104**, P 150155j (1986)].
 b) Bayer Ag (Erf. H. Fuerstenwerth) DE 3525109 (15.1.87), [*Chem.Abstr.* **106**, P 103815f (1987)].
 c) Y. Solberg, *Z.Naturforsch.* **32c**, 292 (1977).
- 169.a) J. Volhard, *Liebigs Ann.Chem.* **282**, 1 (1894).
 b) A. Spiegel, *Liebigs Ann.Chem.* **219**, 11 (1883).

170. E. LeGoff und R.B. LaCount, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1160.
171. J. Harley-Mason und J.D. Bullock, *Biochem.J.* **51**, 430 (1952).
- 172.a) H. Schindlbauer, *Monatsh.Chem.* **104**, 848 (1973).
 b) S.S. Gitis, V.M. Ivanova, S.A. Nemleva, Z.N. Seina und A.V. Ivanov, USSR 187006 [*Chem.Abstr.* **67**, P 64074t (1967)].
173. R. Shabana, S. Scheibye, K. Clausen, S.O. Olesen und S.O. Lawesson, *Nouv.J.Chem.* **4**, 47 (1980).
174. Bayer Ag (Erf. H. Vollmann, F. Baumann und B. Bienert), US-Pat. 2701252 (1955), [*Chem.Abstr.* **49**, P 10374b (9155)].
175. R.O. Sauer und R.H. Hasek, *J.Amer.Chem.Soc.* **68**, 241 (1946).
176. K.-P. Bichlmayer, Dissertation, Universität München, 1979.
177. G.E. Ficken und J.D. Kendall, *Chimia* **15**, 110 (1961).
178. R. Mertz, Dissertation, Universität München, 1983.
179. K. Hunger und W. Herbst, *Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie*, 4.Aufl. Bd **18**, S. 681, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
180. H.G. Viehe, Z. Janousek, R. Gompper und D. Lach, *Angew.Chem.* **85**, 581 (1973); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **12**, 566 (1973).
181. E. Oeser, *Chem.Ber.* **107**, 627 (1974).
182. W. Breimaier, persönliche Mitteilung.
183. T. Nakajima, T. Saijo und H. Yamaguchi, *Tetrahedron* **20**, 2119 (1964).
184. F. Closs, R. Gompper, U. Nagel und H.-U. Wagner, *Angew.Chem.* **99**, 1068 (1987); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **26**, 1037 (1987).
- 185.a) R. Gompper und R. Guggenberger, *Tetrahedron* **42**, 849 (1986).
 b) D.O. Cowan, C. LeVenda, J. Park und F. Kaufmann, *Acc.Chem.Res.* **6**, 1 (1973).
 c) K. Nakasuji, K. Yoshida und I. Murata, *J.Amer.Chem.Soc.* **104**, 1432 (1982).
186. Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse danke ich Herrn K. Polborn recht herzlich.
187. Autorenkollektiv, *Organikum*, 13. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974.
188. H. Meerwein, W. Florian, N. Schön und G. Stopp, *Liebigs Ann.Chem.* **641**, 1 (1961).

- 189.a) H.H. Bosshard und H. Zollinger, *Helv.Chim.Acta* **42**, 1659 (1959).
- b) H. Eilingsfeld, M. Seefelder und H. Weidinger, *Chem.Ber.* **96**, 2671 (1963).
190. H. Brederbeck, G. Simchen, S. Rebsdatt, W. Kantlehner, P. Horn, R. Wahl, H. Hoffmann und P. Grieshaber, *Chem.Ber.* **101**, 41 (1968).
- 191.a) H. Brederbeck, F. Effenberger und H.P. Beyerlein, *Chem.Ber.* **97**, 3076, 3081 (1964).
- b) H. Brederbeck, G. Simchen und P. Horn, *Chem.Ber.* **103**, 210 (1970).
192. H. Meerwein, *Org.Synth.* **46**, 113 und 120 (1966).
193. weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung sind beim FIZ Energie, Mathematik, Physik in 7514 Leopoldshafen-Eggenstein hinterlegt (CSD 53069).
194. siehe Lit. 193, CSD 52575.

Lebenslauf

Name: Friedrich Otto Closs

Geb.: 8. Juni 1957 in Saarbrücken

Eltern: Otto Closs und Irmgard Closs, geb. Vogl

Schulausbildung: April 1964 bis Juli 1967: Besuch der Grundschule in ST.Ingbert
Sept. 1967: Übertritt an das Staatl. Realgymnasium ST.Ingbert
19. Mai 1976 Abitur

Studium: April 1977: Beginn des Chemiestudiums an der Ruprecht-Karl-Universität Heidelberg
Juni 1980: Diplomvorprüfung
Dez. 1982: Diplomhauptprüfung
Febr. 1983 bis Juni 1984: Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. H. A. Staab am Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg
August 1984 bis Nov. 1987: Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. R. Gompper an der Ludwig-Maximilians-Universität München

Berufstätigkeit: ab August 1984: Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter auf Zeit am Institut für Organische Chemie der Universität München

